



# Ferrites de cobalt nanostructurés ; élaboration, caractérisation, propriétés catalytiques, électriques et magnétiques

Lilia Ajroudi

## ► To cite this version:

Lilia Ajroudi. Ferrites de cobalt nanostructurés ; élaboration, caractérisation, propriétés catalytiques, électriques et magnétiques. Autre [cond-mat.other]. Université de Toulon; Université de Tunis. Faculté des sciences de Tunis, 2011. Français. NNT : 2011TOUL0017 . tel-00868794

**HAL Id: tel-00868794**

**<https://theses.hal.science/tel-00868794>**

Submitted on 2 Oct 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# THÈSE DE DOCTORAT

En Physique

Présentée

Par

**Lilia AJROUDI**

*Intitulé : Ferrites de cobalt nanostructurés ; élaboration, caractérisation, propriétés catalytiques, électriques et magnétiques*

Soutenue le 8 octobre 2011 devant le jury composé de :

Mme	Kahéna ABDELMOULA.....	Présidente de jury
Mme	Faten BEN AZZOUZ.....	Rapporteur
M.	Etienne SNOECK.....	Rapporteur
M.	Lotfi BESSAIS.....	Examineur
Mme	Christine LEROUX.....	Directrice de thèse
Mme	Najeh THABET-MLIKI.....	Directrice de thèse

*Dédicace à*

*Mes chers parents*

*Mes chers frères*

*Mon cher mari*

*Mon petit ange Ranime*

# Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés dans le cadre d'une thèse en cotutelle au sein des laboratoires Matériaux Organisation et Propriétés (LMOP) de la Faculté des Sciences de Tunis et à l'Institut des Matériaux et Microélectroniques de Provence (IM2NP) de l'Université du Sud Toulon-Var.

Je remercie très sincèrement Monsieur le Professeur Béchir Yanguï de la Faculté des Sciences de Tunis pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et Monsieur le professeur Jean-Raymond GAVARRI, de l'Université du Sud Toulon Var, IM2NP, pour m'avoir accueillie au sein de l'équipe Microcapteurs.

Je tiens à exprimer ma très profonde gratitude à Mesdames Najeh Thabet Mliki professeur à la Faculté des Sciences de Tunis et Christine Leroux professeur à l'Université du Sud Toulon Var pour m'avoir encadrée tout au long de mes travaux de thèse. Leur disponibilité, leurs encouragements, leurs conseils fructueux m'ont toujours été précieux, leur soutien dans les moments les moins agréables et surtout leur amitié. Je vous adresse mes profonds respects et mon estime.

Je remercie vivement madame Kahéna Abdelmoula, professeur à la Faculté des Sciences de Tunis, qui me fait l'honneur de présider le jury.

Je tiens à remercier Monsieur le professeur Etienne Snoeck, Directeur de Recherche au CNRS, Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales, Toulouse et Madame Faten Ben Azzouz, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Bizerte, qui ont accepté de rapporter cette thèse. Je les remercie aussi pour le temps qu'ils y ont consacré.

Monsieur Lotfi Bessais, professeur à l'Université Paris Est m'a permis de réaliser les mesures magnétiques. Je lui adresse mes vifs remerciements pour les discussions fructueuses que nous avons eues et pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi, tout particulièrement, à Mesdames Sylvie Villain et Véronique Madigo, Maîtres de Conférences à l'Université du Sud Toulon Var pour m'avoir fait profiter de leur expérience et leur compétence scientifique, pour leurs conseils et leur aide au cours de ces années de thèse.

Je remercie vivement Monsieur Jean Musso et Majid Arab de l'Université du Sud Toulon Var pour leur aide et leur soutien moral tout au long de la thèse. Je remercie aussi Monsieur Nouredine Fassatoui, Technicien au LMOP pour son soutien.

Je ne saurais oublier de remercier tous les membres des deux laboratoires, IM2NP de l'Université du Sud Toulon Var et LMOP de la Faculté des Sciences de Tunis. Merci à tous ceux avec qui j'ai partagé de très bons moments aussi bien aux laboratoires qu'en dehors, et en particulier Lobna tarchouna et Lamia Bourja.

Enfin, du fond du cœur, je remercie ma famille qui m'a toujours soutenue et qui a toujours veillé sur moi. Je tiens donc à remercier chaleureusement :

Ma maman, mon grand amour, pour sa bienveillance et son affection qui m'a accompagnée toute ma vie. Sincèrement il me semble impossible, en quelques lignes, de la remercier comme il conviendrait.

Mon papa pour m'avoir encouragée à aller plus loin, repousser les limites que je me fixais.

Mes frères pour leurs conseils, leur amour, leur encouragement et leur soutien moral.

Mon mari pour son inestimable présence et son soutien durant toute cette période et plus particulièrement durant la rédaction. Il est resté à côté de moi, il m'a écoutée attentivement, il m'a aidé quand j'en avais besoin. Je ne peux exprimer à travers ces lignes tous mes sentiments d'amour et de tendresse envers lui.

Ce travail qui vous est dédié, mes chers parents, n'est que le fruit de vos efforts continus, de vos grands sacrifices et de votre amour. Que Dieu le tout puissant, vous protège et vous assure une bonne santé et longue vie.

# Sommaire

<b>SOMMAIRE.....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>5</b>
<b>CHAPITRE I.....</b>	<b>7</b>
<b>GENERALITES SUR LES FERRITES, ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>7</b>
<b>I. 1 GENERALITE SUR LES FERRITES .....</b>	<b>8</b>
I.1. 1. LA STRUCTURE SPINELLE .....	8
I.1.2. SPINELLES DIRECTS ET INVERSES .....	8
I.1.3. DISTRIBUTION CATIONIQUE.....	10
<b>I.2 LES PROPRIETES ELECTRIQUES .....</b>	<b>11</b>
I.2.1. DEFINITION DE POLARON .....	11
I.2.2. CONDUCTION PAR SAUT DE POLARONS .....	12
I.2.3. CONDUCTIVITE ELECTRIQUE AU SEIN DES FERRITES SPINELLES .....	13
<b>I. 3 GENERALITES SUR LE MAGNETISME DANS LES FERRITES.....</b>	<b>13</b>
I.3.1. LE FERRIMAGNETISME .....	13
I.3.2. DOMAINES MAGNETIQUES ET HYSTERESIS .....	14
I.3.3. L'ANISOTROPIE MAGNETIQUE .....	16
<b>I. 4 MAGNETISME DES GRAINS FINS.....</b>	<b>18</b>
I.4.1. GENERALITES .....	18
I.4.2. LE SUPERPARAMAGNETISME .....	18
<b>I. 5 CONCLUSION .....</b>	<b>21</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>22</b>
<b>CHAPITRE II .....</b>	<b>24</b>
<b>TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>24</b>
<b>II.1. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD) ET THERMOGRAVIMETRIE (ATG) :....</b>	<b>25</b>
<b>II.2. SPECTROMETRIE D'IMPEDANCE ELECTRIQUE SIE .....</b>	<b>26</b>
II.2.1 PRINCIPE DE LA SIE .....	28
II.2.2 CONDITIONS EXPERIMENTALES .....	29
II.2.3 PROTOCOLE EXPERIMENTAL .....	30
<b>II.3. DIFFRACTION DES RAYONS X.....</b>	<b>30</b>
II.3.1 ANALYSE DES SPECTRES DE DIFFRACTION DE RAYON X .....	31
<b>II.4. MICROSCOPIE ELECTRIQUE EN TRANSMISSION.....</b>	<b>32</b>
II.4.1. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT.....	32
II.4.2. DESCRIPTION .....	32
II.4.3. MODES DE FONCTIONNEMENT .....	35
<b>II.5. DISPOSITIF EXPERIMENTAL UTILISE POUR LES MESURES CATALYTIQUES.....</b>	<b>37</b>
II.5.1. LE SYSTEME D'ALIMENTATION .....	37
II.5.2. LE SYSTEME REACTIONNEL.....	38
II.5.3. LE SYSTEME D'ANALYSE .....	39
II.5.4. PRINCIPE DES MESURES CATALYTIQUES.....	39
II.5.5. PROTOCOLE DE MESURE CATALYTIQUE .....	40
<b>II.6 DISPOSITIF EXPERIMENTAL UTILISE POUR LES MESURES MAGNETIQUES.....</b>	<b>41</b>

<b>III. CONCLUSION .....</b>	<b>43</b>
<b>CHAPITRE III .....</b>	<b>44</b>
<b>ELABORATION ET CARACTERISATION DES NANOPARTICULES DE FERRITES DE COBALT ....</b>	<b>44</b>
<b>III.1 ELABORATION .....</b>	<b>45</b>
III.1.1 METHODES DE SYNTHESE DE FERRITES DE COBALT : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE .....	45
III.1.2 SYNTHESE DES POUDRES DE $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ .....	48
<b>III.2 CARACTERISATION.....</b>	<b>51</b>
III.2.1 CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.....	51
III.2.1.1 Affinement de structure de nanopoudres de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ .....	52
III.2.1.2 Détermination de la taille moyenne des cristallites.....	54
III.2.2 CARACTERISATION PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET) .....	57
III.2.3 ETUDE THERMIQUE PAR ATD-TG.....	67
<b>III. 3 CONCLUSION .....</b>	<b>71</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>72</b>
<b>CHAPITRE IV .....</b>	<b>75</b>
<b>PROPRIETES PHYSIQUES DES NANOPARTICULES DES FERRITES DE COBALT .....</b>	<b>75</b>
<b>PREAMBULE .....</b>	<b>76</b>
<b>IV.1. ETUDES DE PROPRIETES CATALYTIQUES.....</b>	<b>77</b>
<b>IV.1 ETUDE DES PROPRIETES CATALYTIQUES DE <math>\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4</math> SOUS <math>\text{CH}_4</math>.....</b>	<b>77</b>
IV.1.1 DETERMINATION DE TEMPERATURE DE TRAVAIL .....	78
IV.1.2 ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION D' OXYDATION DE METHANE ( $\text{CH}_4$ ) SUR LES NANOPOUDRES $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ .....	79
IV.1.2.a Efficacité catalytique .....	81
IV.1.2.b Cinétique de catalyse .....	82
IV.1.2.c Energie d'activation.....	84
<b>IV.2. ETUDES DE PROPRIETES ELECTRIQUES.....</b>	<b>87</b>
IV.2.1. DIAGRAMMES DE NYQUIST ET MODELISATION.....	87
IV.2.2. EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE AVEC LA TEMPERATURE .....	92
IV.2.3. DISCUSSION .....	96
IV.2.3.a. Energies d'activation.....	96
IV.2.3.b. Conductivité.....	97
IV.2.4 CARACTERISATION STRUCTURALE DES NANOFERRITES APRES SIE .....	98
<b>IV. 3.ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES .....</b>	<b>102</b>
IV.3.1. MESURES « ZFC » « FC » .....	102
IV.3.2.RESULTATS ET DISCUSSIONS .....	103
IV.3.2.a. aimantation à saturation.....	106
IV.3.2.b. Cycles d'hystérésis.....	108
IV.3.2.c. Constante d'anisotropie.....	110
IV.3.2.d. Mesures de Susceptibilité.....	110
<b>IV.4. CONCLUSION .....</b>	<b>113</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>114</b>
<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>118</b>
<b>LISTES DES FIGURES.....</b>	<b>121</b>
<b>LISTES DES TABLEAUX.....</b>	<b>125</b>







# Introduction générale

Depuis un demi-siècle, les nanotechnologies recouvrent un grand nombre de domaines technologiques ayant pour dénominateur commun la taille nanométrique des structures. Ceci constitue un thème majeur de la recherche tant pour les sciences fondamentales que pour les applications, en s'appuyant pour une grande part sur le développement des nanomatériaux. Grâce à leurs propriétés originales, les nanomatériaux permettent des innovations dans divers domaines. En effet, il existe une vaste gamme d'utilisations potentielles des nanomatériaux sous différentes formes et pour diverses applications physiques, chimiques, pharmaceutiques et cosmétiques. Leur développement permet aussi d'atteindre un gain important de productivité et d'ouvrir de nouvelles perspectives en accédant à une technologie innovante.

Les recherches actuelles concernant les nanomatériaux dans le domaine de la catalyse, ont pour objectif de développer de nouveaux catalyseurs non « empoisonnable » et peu coûteux et d'améliorer en réactivité et en sélectivité.

Deux principaux facteurs sont responsables des changements des propriétés observées dans le cas des nanoparticules : un rapport surface/volume très important et une prédominance des effets quantiques « effet de confinement » due à la taille réduite.

Dans ce travail, nous nous intéressons particulièrement à des nanomatériaux à base de ferrites spinelles. Qu'elles soient en couches minces ou sous forme de nanoparticules, elles ont déjà de nombreux domaines d'application, du fait de leurs propriétés magnétiques originales, de leur faible coût de production, comparé à des matériaux magnétiques plus connus à base de métaux précieux. Les applications les plus courantes sont les ferrofluides, et l'enregistrement magnétique et l'utilisation en tant que composant massif pour les applications de puissance et de perméabilité. Ceci est directement lié à la réduction en taille des matériaux magnétiques, qui entraîne une modification de leurs propriétés, comme l'apparition du superparamagnétisme des nanoparticules, ou l'aimantation spontanée perpendiculaire aux plans de couches très minces.

En plus de ces propriétés remarquables, un nouveau domaine d'utilisation s'est ouvert récemment pour les spinelles. En effet, ces dernières années, des ferrites de nickel et de cuivre ont montré des propriétés catalytiques intéressantes en présence de gaz réducteurs tels que le méthane ( $\text{CH}_4$ ) ou le monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ). Suivant le type de capteur, le matériau actif peut être une poudre ou un film mince.

Dans ce travail, essentiellement expérimental, nous nous proposons d'étudier un matériau très important qui est la ferrite de cobalt. Il y a eu un effort mondial important durant ces dernières années pour développer des méthodes physiques et chimiques pour leur synthèse sous forme de nanoparticules ou de films. Dans le cadre de cette thèse, nous mettons en application une nouvelle méthode de synthèse, qui est une méthode chimique non aqueuse pour l'obtention de nanoparticules de ferrite de cobalt. Il est à noter que cette méthode est non coûteuse comparés aux autres techniques. En plus, elle permet de générer des cristallites de taille intéressante pour des applications magnétiques, catalytiques et électroniques.

L'objectif de ce travail porte sur l'élaboration de ferrites de cobalt, principalement sous forme de poudres de tailles nanométriques permettant ainsi l'étude de leurs propriétés magnétiques, catalytiques et électroniques qui pourront être reliées à leur nanostructure. Il y a donc un aspect appliqué (matériau actif pour capteurs) et un aspect plus fondamental (influence de la nanostructuration sur les propriétés).

Le manuscrit présenté est organisé en quatre chapitres:

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique où l'on expose les propriétés structurales et physiques des spinelles.
- Le deuxième chapitre, présente l'ensemble des techniques expérimentales de caractérisation des nanoparticules élaborées en vue d'étudier leurs propriétés.
- Le troisième chapitre, consiste en une étude critique des méthodes expérimentales d'élaboration des nanoparticules de ferrites de cobalt citées dans la littérature. La deuxième partie de ce chapitre concerne la caractérisation structurale des nanopoudres obtenues.
- Le quatrième chapitre, est composé de trois parties, où nous présentons les propriétés physiques des nanoparticules obtenues telles que les propriétés catalytiques, électriques et magnétiques.

# Chapitre I

## Généralités sur les ferrites, étude bibliographique

# I. 1. Généralité sur les ferrites

## I. 1. 1. La structure spinelle

Le réseau spinelle doit son nom au minéral  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  de structure cubique, cette structure fut observée pour la première fois par Bragg et par Nishikawa <sup>[1]</sup>. Les ferrites sont des matériaux de structure spinelle, de groupe d'espace  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  (n° 227 dans les tables internationales) et de formule chimique  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  où M est un ion métallique divalent ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{F}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ). Les ions oxygènes dont les dimensions sont relativement grandes, forment un réseau cubique à faces centrées (CFC), définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B.

La maille élémentaire du réseau spinelle comporte 32 anions  $\text{O}^{2-}$  et 24 cations métalliques répartis au sein des 64 sites tétraédriques dont 8 sites seulement sont occupés par des ions métalliques et limités par quatre ions oxygènes, et 32 sites octaédriques dont 16 sites sont occupés et limités par six ions oxygènes (Figure I.1). Selon la répartition des ions divalents et trivalents dans les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B), on définit 2 types de spinelles : spinelle directs et inverse.

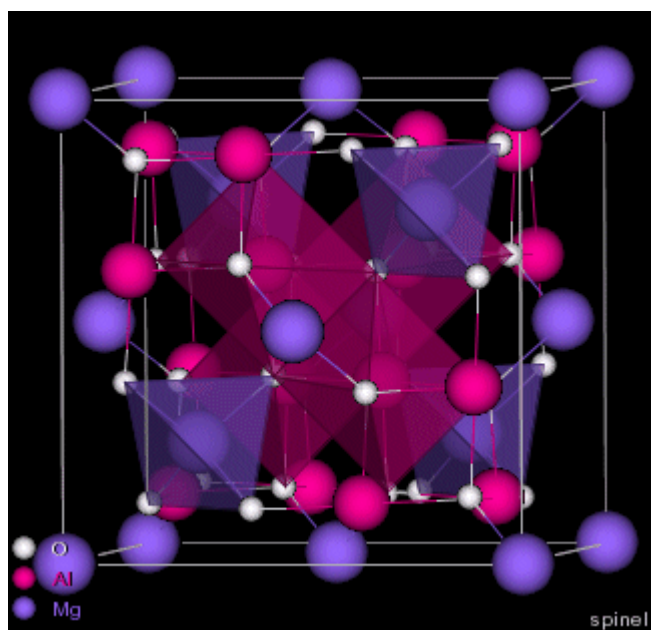
### I.1.2. Spinelles directs et inverses

Les spinelles contenant des ions divalents et trivalents sont classés par rapport au spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  selon que le cation divalent occupe les sites A ou les sites B. lorsque le cation divalent occupe les sites A, le spinelle est dit « normale » ou encore « direct » exemple  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  ( $(\text{Zn}^{2+})_A[\text{Fe}^{3+}_2]_B\text{O}_4$ ). Lorsque le cation divalent occupe les sites B, le spinelle est dit « inverse ». Barth et Posnjak <sup>[2]</sup> ont montré que la distribution d'ions peut se faire d'une autre façon, c'est-à-dire que les cations  $\text{M}^{2+}$  occupent la moitié des sites octaédriques tandis que les ions  $\text{Fe}^{3+}$  se répartissent pour moitié dans les sites A et pour l'autre moitié dans les sites B. Les spinelles tels que les ferrites de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  possèdent une distribution ionique de cette nature, sont appelées spinelles inverses et la représentation du ferrite de cobalt avec la distribution des cations peut s'écrire  $(\text{Fe}^{3+})_A(\text{Fe}^{3+}\text{Co}^{2+})_B\text{O}_4^{2-}$ , les distances entre premiers voisins A et B sont  $r_{AB}=0.3473$  nm,  $r_{BB}=0.2962$  nm,  $r_{AA}=0.3625$  nm, son paramètre de maille est 0.8392 nm.

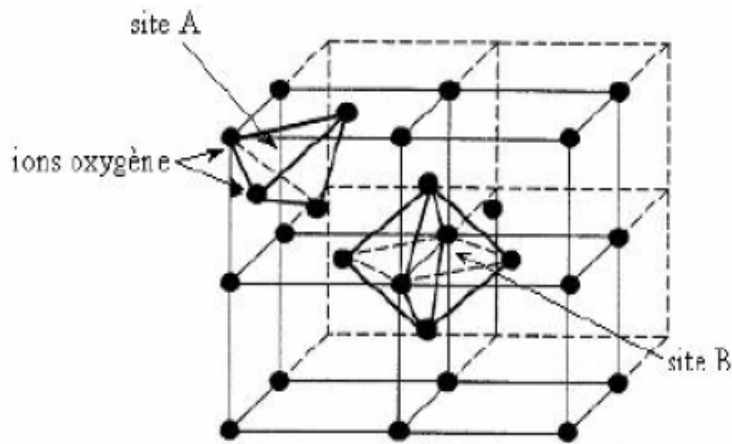
Les données cristallographiques des ferrites de cobalt sont reportées dans le tableau **I.1** :

Données cristallographiques	
Système cristallin	cubique à faces centrées
Groupe spatial	Fd-3m
Paramètre de maille (nm)	0.8392
Distances entre les premiers voisins A et B (nm)	$r_{AB}=0.3473$
	$r_{BB}=0.2962$
	$r_{AA}=0.3625$

**Tableau I.1** : Données cristallographiques des ferrites de cobalt



**Figure I.1** : (a) Structure cristalline du spinelle  $MgAl_2O_4$



**Figure I.1 : (b) Structure spinelle**

L'existence au sein du réseau cubique à faces centrées des ions  $O^{2-}$ , de sites tétraédriques et octaédriques permet d'envisager des distributions ioniques variables entre ces différents sites cristallographiques. Ces arrangements cationiques peuvent être décrits par un terme appelé degré d'inversion  $\lambda$ . La formule d'un tel oxyde s'écrit de la façon suivante :

$$A_{1-2\lambda}^{2+} B_{2\lambda}^{3+} [A_{2\lambda}^{2+} B_{2-2\lambda}^{3+}] O_4^{2-} \quad \text{I.1}$$

Où  $\lambda$  représente le taux d'inversion ou degré d'inversion ( $0 \leq \lambda \leq 0.5$ )

$\lambda = 0$  : le spinelle est dit « normal »

$0 < \lambda < 0.5$  : le spinelle est dit statiquement désordonné

$\lambda = 0.5$  : le spinelle est dit « inverse »

### I.1.3. Distribution cationique

La distribution cationique au sein des oxydes mixtes de métaux de transitions à structure spinelle constitue un problème fondamental pour comprendre les propriétés physiques de ces matériaux (électrique, magnétique...). Elle dépend de la préférence d'un cation pour l'un ou l'autre des sites (octaédrique et tétraédrique), influencée par divers paramètres tels que le rayon ionique des cations, l'énergie de stabilisation dans le champ cristallin, la configuration électronique...

La distribution cationique est aussi influencée par les méthodes de préparation et les conditions de traitements thermiques qui peuvent figer, à température ambiante, des distributions cationiques hors d'équilibre thermodynamique. C'est pour cela que la bibliographie relative à la distribution cationique dans les spinelles fait état de résultats

souvent contradictoires. Le tableau **I.2** présente les différentes répartitions cationiques rencontrées dans la littérature de ferrites de cobalt

$\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	Répartitions cationiques	Références
0.6	$\text{Fe}_{0.82}\text{Co}_{0.18}[\text{Co}_{0.82}\text{Fe}_{1.3}]\text{O}_4$	[3]
1	$\text{Co}_{0.14}^{2+}\text{Fe}_{0.86}^{3+}[\text{Co}_{0.86}^{2+}\text{Fe}_{1.14}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$	[4]
	$\text{Fe}^{3+}[\text{Co}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$	[5]
1.5	$\text{Co}_{0.58}^{2+}\text{Fe}_{0.42}^{3+}[\text{Co}_{0.42}^{2+}\text{Fe}_{1.04}^{3+}\text{Co}_{0.54}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$	[6]
0.6	$\text{Co}_{0.3}^{2+}\text{Fe}_{0.7}^{3+}[\text{Co}_{0.3}^{2+}\text{Fe}_{0.4}^{2+}\text{Fe}_{1.3}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$	[7]
1	$\text{Co}_{0.5}^{2+}\text{Fe}_{0.5}^{3+}[\text{Co}_{0.5}^{2+}\text{Fe}_{1.5}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$	[7]
1.2	$\text{Co}_{0.5}^{2+}\text{Fe}_{0.5}^{3+}[\text{Co}_{0.5}^{2+}\text{Fe}_{1.3}^{3+}\text{Co}_{0.2}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$	[7]

**Tableau I.2 : Répartitions cationiques de ferrites de cobalt**

## I.2. Les propriétés électriques

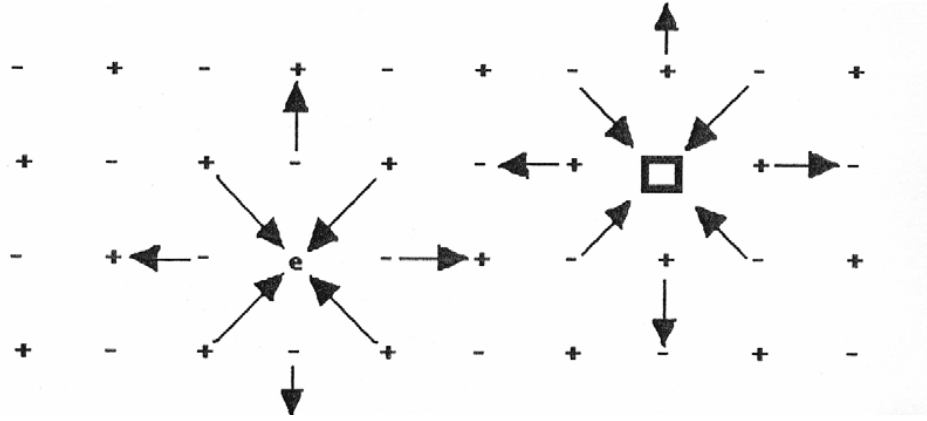
Suivant l'interaction électron-réseau, le porteur de charge peut former un polaron.

### I.2.1. Définition de polaron

L'introduction d'un porteur de charge (électron ou trou) sur un site dans un réseau périodique de cations et d'anions provoque des modifications locales des positions d'équilibre des ions (Figure I.2).

Les déplacements atomiques induits par l'interaction électron-réseau conduisent toujours à abaisser l'énergie de l'électron : des déplacements produisent ainsi un puit de potentiel dans lequel réside l'électron. Si le puit est suffisamment profond, l'électron se trouve dans un état de telle manière qu'il est incapable de quitter le site : on dit que l'électron s'est auto-piégré dans le réseau <sup>[8]</sup>. L'électron piégé et la polarisation qui l'accompagne constituent une entité appelée **polaron**.





**Figure I.2 : formation d'un polaron**

## I2.2. Conduction par saut de polarons

On distingue deux types de mécanismes de transport des polarons dans les solides, selon le domaine de température envisagé.

A haute température, la conduction électrique se fait par des sauts d'électrons entre les deux sites adjacents. La mobilité «  $\mu_{\text{hop}}$  » des polarons au sein du réseau cristallin est définie par la relation d'Einstein :

$$\mu_{\text{hop}} = (eD) / (kT), \quad \text{I.2}$$

Avec  $D$  est le coefficient de diffusion ( $D = d^2v$ ,  $v$  la fréquence des sauts telle que  $v = v_0 \exp(-\frac{W_h + 1/2W_D}{kT})$ , avec  $W_h$  l'énergie d'activation du processus,  $W_D$  un terme qui rend compte du désordre structural,  $d$  la distance des sauts),  $e$  la charge de l'électron et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

La conductivité est de la forme :

$$\sigma = 1/\rho = N|e| \mu_p, \quad \text{I.3}$$

Avec  $N$  est la densité de porteurs de charges par unité de volume ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $e$  la charge de l'électron (C) et  $\mu_p$  la mobilité associée à ce type de polaron ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )

A basse température, le mécanisme de conduction correspond à un saut assisté par phonon. Dans ce cas, la conductivité électrique suit **la loi de Mott** :  $\sigma = \sigma_0 e^{-(T/T_0)^{1/n+1}}$ ;  $T_0$  est la température de Mott qui dépend principalement de la longueur de localisation des porteurs de charges ainsi que leur densité au niveau de Fermi et  $n$  représente la dimensionnalité du système considéré.

Dans notre cas, la loi de variation de la conductivité ( $\sigma$ ) en fonction de T est de la forme :

$$\ln \sigma \approx (T_0/T)^{1/2} \quad \text{I.4}$$

### I.2.3. Conductivité électrique au sein des ferrites spinelles

La conduction électronique des ferrites spinelles est réalisée par le mécanisme de sauts d'électrons entre les cations occupant des sites cristallographiques équivalents. Ainsi du point de vue distance entre les sites, les transferts électroniques se font principalement entre les cations situés dans les sites octaédriques. En effet, la distance séparant deux sites octaédriques est plus faible que celle séparant deux sites tétraédriques ou deux sites de nature différente.

Les distances intersites dans les ferrites spinelles sont les suivantes :

$$d_{\text{OhOh}} = a \frac{\sqrt{2}}{4} = 0.353 a,$$

$$d_{\text{TdTd}} = a \frac{\sqrt{3}}{4} = 0.432 a,$$

et les distances Oh-Td voisins  $d_{\text{OhTd}} = a \frac{\sqrt{11}}{8} = 0.414 a,$

Dans les années 1950, Verwey <sup>[9]</sup> a postulé que la conduction électronique au sein des ferrites spinelles n'est possible qu'entre cations d'un même élément occupant des sites cristallographiques équivalents et possédant des états d'ionisation différents d'une unité. Ce principe exclut toute possibilité de saut entre les sites Oh et Td.

## I.3. Généralités sur le magnétisme dans les ferrites

### I.3.1. Le ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme est une propriété magnétique que possède un matériau où les moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitude différente. Il en résulte une aimantation spontanée du matériau. Il se distingue donc à la fois de l'antiferromagnétisme, pour lequel le moment magnétique résultant est nul et du ferromagnétisme pour lequel l'aimantation spontanée résulte au niveau microscopique d'un arrangement parallèle des moments magnétiques. Le nom de cette propriété est tiré de celle des ferrites. Les propriétés magnétiques des ferrites de type spinelle les plus simples s'interprètent dans le cadre de la

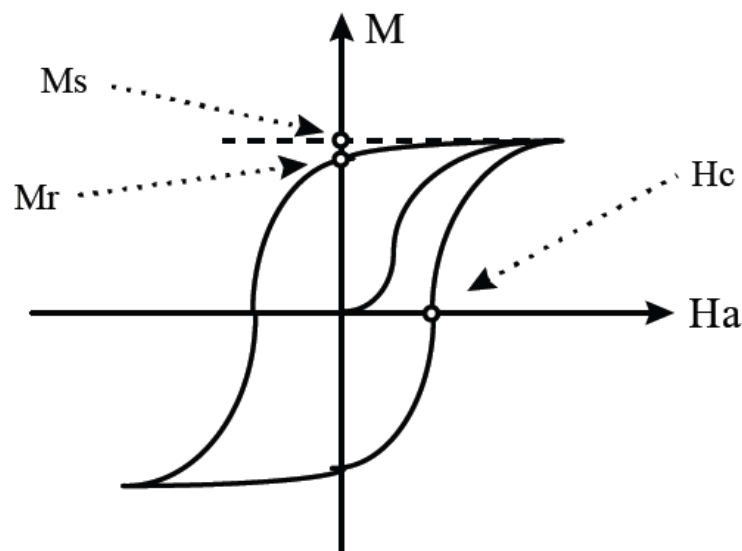
théorie du ferrimagnétisme de Louis Néel <sup>[10]</sup>. Selon son modèle, il existe deux sous réseaux magnétiques dont les moments magnétiques sont antiparallèles avec des valeurs inégales. Ces réseaux correspondent aux deux types de sites cristallographiques A et B de la structure spinelle. Le modèle de Néel est basé sur l'existence d'un ordre magnétique qui résulte de l'interaction entre spins magnétiques des cations paramagnétiques (comme  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , ..) via l'ion  $\text{O}^{2-}$ . Ce type de couplage est connu sous le "super-échange". Ainsi, l'intensité du couplage dépend de la nature des deux cations métalliques, de la longueur et de l'angle des liaisons entre les cations paramagnétiques engagés dans la structure spinelle. Trois types de couplage peuvent être observés entre premiers proches voisins : un couplage antiferromagnétique entre cations des sites A et ceux des sites B, caractérisé par une intégrale d'échange  $I_{AB}$  ( $I_{AB} < 0$ ), un couplage entre les cations des sites A caractérisé par une intégrale d'échange  $I_{AA}$  et un couplage entre cations des sites B auquel correspond une intégrale d'échange  $I_{BB}$ . Dans le matériau, les moments magnétiques sont alors soumis à des effets antagonistes qui sont ceux de l'interaction d'échange et de l'interaction dipolaire, et qui ont des portées différentes. On peut donc définir une longueur caractéristique d'échange qui sépare les zones d'influence privilégiées des deux interactions. Ainsi, selon la nature des particules et celle de la matrice, des interactions peuvent intervenir, à longue portée et à courte portée (couplage d'échange ou de super-échange entre spins d'atomes situés sur des surfaces voisines). Pour les interactions à courte distance, la structure atomique de l'interface sera déterminante. Il est important de signaler que le couplage entre cations paramagnétiques dans des sites identiques sont de loin plus faibles que celui entre ions dans les sites A et B. En fait, ce sont les couplages les plus forts entre les sites A et B qui imposent la structure antiparallèle des moments magnétiques de spins.

### I.3.2. Domaines magnétiques et hystérésis

Dans un matériau polycristallin, les cristallites ont des dimensions assez importantes comparées à la longueur d'échange. Ainsi, afin de minimiser son énergie magnétique, chaque cristallite se subdivise naturellement en plusieurs domaines magnétiques dits "domaines de Weiss" séparés par des parois de Bloch.

En l'absence de champ magnétique appliqué, comme pour l'antiferromagnétisme, les moments magnétiques des ions du cristal s'alignent **antiparallèlement** à l'intérieur d'un petit domaine de Weiss. Cependant les moments magnétiques opposés sont inégaux et ne se compensent pas totalement. On trouve alors un moment magnétique dans chaque domaine. À

l'échelle du cristal, on n'observe aucun moment magnétique résultant, étant donné que les domaines de Weiss sont dirigés dans toutes les directions. Par contre, en présence d'un champ magnétique extérieur, les moments magnétiques ont tendance à s'aligner dans la direction du champ magnétique. Comme pour les matériaux ferromagnétiques, les matériaux ferrimagnétiques ont une aimantation spontanée en dessous de la température de Curie, et deviennent paramagnétiques au-dessus de cette température. Cette aimantation dépend de la température, du champ extérieur appliqué et des champs auxquels elle a été soumise auparavant (rémanence,  $M_r$ ). Elle peut être nulle même en dessous de la température de Curie pour un corps ferromagnétique ; on dit alors que le matériau est désaimanté. Ceci est dû au fait que l'intérieur du matériau est subdivisé en domaines magnétiques ; chaque domaine présente une aimantation spontanée dont la direction est différente des autres, de sorte que le moment résultant de l'échantillon soit nul. Cependant, l'application d'un champ magnétique modifie la répartition des domaines, d'où la variation de l'aimantation selon la courbe de première aimantation (figure I.3). Au fur et à mesure que le champ augmente, l'aimantation a tendance à se saturer et on parle de l'aimantation à saturation ( $M_s$ ). Si on fait ensuite varier le champ entre deux valeurs du champ coercitif,  $\pm H_c$ , la variation de l'aimantation n'est pas réversible et décrit un cycle d'hystérésis (figure I.3).



**Figure I.3: Cycle d'hystérésis**

Si l'on applique un champ magnétique à un monocristal suivant diverses directions cristallographiques, les courbes d'aimantation obtenues sont très différentes selon

l'orientation du champ  $H$  relativement aux axes du cristal. Cela prouve que l'aimantation se dirige préférentiellement suivant certaines directions que l'on appelle directions de facile aimantation <sup>[11]</sup>.

### I.3.3. L'anisotropie magnétique

#### I.3.3.a. Anisotropie magnéto-cristalline

L'énergie d'anisotropie magnétocristalline trouve son origine dans le couplage spin-orbite, couplage entre les moments magnétiques et le réseau cristallin. Elle dépend fortement de la structure cristalline. Comme d'un moment magnétique à son voisin les directions ne changent que très peu, le type du réseau donnera des directions privilégiées d'alignement des moments magnétiques : les axes de facile aimantation.

Pour un cristal de symétrie cubique, par exemple, l'énergie magnéto-cristalline s'écrit <sup>[12, 13]</sup> sous la forme:

$$E = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 \quad \text{I.5}$$

Où  $K_1$  et  $K_2$  sont les constantes d'anisotropie et  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$  les cosinus directeurs de l'aimantation par rapport aux axes cubiques.

Dans le cas où l'on a une réduction de la dimensionnalité (couches minces ou nanostructures), il faut prendre en compte la rupture de symétrie de translation au niveau des atomes de surface et d'interface, qui leur confère une anisotropie différente de celles des atomes situés au cœur du cristal. En effet, les atomes situés à la surface des particules, ont un environnement chimique, structural et magnétique qui diffère de celui des atomes de cœur. Ceci entraîne un désordre magnétique de surface, d'où une énergie d'anisotropie de surface. Il convient alors d'ajouter un terme supplémentaire, l'énergie magnéto-cristalline de surface, introduit par Néel <sup>[14]</sup>. Cette énergie dépend de nombreux facteurs, et son importance relative augmente lorsque le diamètre des particules décroît du fait de l'augmentation de la proportion des atomes en surface.

Dans le cas d'une surface de haute symétrie du type (001) ou (111), l'énergie magnéto-cristalline de surface s'écrit :

$$E_s = K_s \sin^2 \theta \quad \text{I.6}$$

Où  $K_s$  est la constante d'anisotropie magnéto-cristalline de surface et  $\theta$  est l'angle que fait l'aimantation avec la normale à la surface.

### I.3.3.b. Anisotropie magnétoélastique

Un autre type d'anisotropie magnétique, est l'anisotropie magnéto-élastique. Cette anisotropie naît des contraintes et des déformations résiduelles au niveau des interfaces. Ces contraintes peuvent affecter l'anisotropie magnéto-cristalline et modifier l'orientation de l'aimantation par le biais d'un couplage magnéto-élastique. Pour des déformations faibles, la densité d'énergie magnéto-élastique s'exprime de façon générale sous la forme <sup>[15]</sup> :

$$E_{me} = \sum_{i,j,k,l} B_{ijkl} \alpha_i \alpha_j \varepsilon_{kl} \quad \text{I.6}$$

où  $B_{ijkl}$  sont les coefficients magnéto-élastiques du matériau magnétique,  $\alpha_i$  sont les cosinus directeurs de l'aimantation dans la base choisie et  $\varepsilon_{kl}$  sont les composantes du tenseur déformation.

Notons que cette énergie magnétoélastique, peut devenir importante lorsque des contraintes extérieures existent.

### I.3.3.c. Anisotropie de forme

Cette anisotropie, liée à la géométrie de l'échantillon, résulte de l'interaction dipolaire entre les moments magnétiques sur l'ensemble de l'échantillon. Elle se traduit par l'existence d'un champ induit, appelé champ dipolaire ou champ démagnétisant, dû à la discontinuité de la composante normale de l'aimantation à la surface. Cette anisotropie de forme tend à coucher l'aimantation dans le plan.

### I.3.3.d. Energie Zeeman

L'énergie Zeeman est acquise par le système suite à l'application d'un champ magnétique extérieur. Elle décrit l'influence d'un champ magnétique externe appliqué sur l'aimantation,  $\vec{M}$  qui peut varier dans l'espace et dans le temps. Lorsqu'un champ externe est appliqué, l'aimantation a tendance à s'aligner suivant l'orientation du champ. A toute densité de moments magnétiques plongés dans un champ  $\vec{H}$  correspond une densité d'énergie donnée par:  $E_z = -\mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H}$ ,  $\mu_0$  étant la perméabilité magnétique du vide.

En résumé, l'anisotropie totale résulte de la compétition entre différentes contributions: anisotropie magnéto-cristalline de volume et de surface, anisotropie magnéto-élastique et

anisotropie magnétostatique. Cette compétition est responsable des comportements différents observés selon la nature des systèmes magnétiques étudiés. Les propriétés d'une assemblée de particules seront donc déterminées par les grandeurs relatives de l'énergie d'anisotropie de la particule individuelle et de l'énergie d'interaction.

## I.4. Magnétisme des grains fins

### I.4.1. Généralités

Les propriétés magnétiques de la matière sont très sensibles aux détails des corrélations électroniques et de la température. Les propriétés magnétiques des nanoparticules sont très sensibles à la taille, la composition et l'environnement chimique de l'atome montrant de ce fait une grande variété de phénomènes qui entrent en jeu.

La première interprétation fût conçue par Néel <sup>[16]</sup> en introduisant la notion de temps de relaxation dans la théorie du traînage magnétique des terres cuites en grains fins. Dans sa théorie, Néel a montré l'absence de cycle d'hystérésis pour les grains fins dans les expériences dont les durées sont inférieures au temps de relaxation introduisant ainsi la notion de superparamagnétisme. Brown, en 1968, <sup>[17]</sup> précisait par la suite que l'état de l'aimantation d'une petite particule est l'un des états magnétiques monodomaine si la particule est suffisamment petite et l'un des états multidomaines si la particule est suffisamment grande. Si on réduit considérablement la taille des grains d'un matériau magnétique, la création de parois de Bloch nécessite beaucoup d'énergie et l'état monodomaine (un seul domaine de Weiss) devient l'état le plus stable. Pour une petite particule sphérique à anisotropie uniaxiale, on peut remonter au rayon critique (au dessous duquel la particule aurait un état monodomaine) en utilisant l'équation suivante <sup>[18]</sup> :

$$R_c = \frac{9\sqrt{AK}}{\mu_0 M_s^2} \quad \text{I.7}$$

Où  $A$  est une constante traduisant l'interaction d'échange entre deux spins individuels,  $K$  la constante d'anisotropie magnétique,  $\mu_0$  la perméabilité du vide et  $M_s$  l'aimantation à saturation.

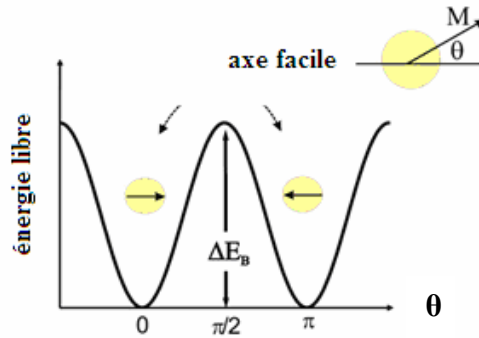
### I.4.2. Le superparamagnétisme

Rappelons que l'anisotropie magnétique est le résultat de la compétition entre différentes contributions. De plus, Il est généralement difficile de différencier chacune des composantes de l'anisotropie totale d'un matériau, et il est d'usage d'introduire la notion

d'anisotropie effective. Dans la théorie de Stoner-Wohlfarth <sup>[19]</sup>, cette anisotropie effective peut être modélisée comme possédant un caractère uniaxial et sera représentée selon l'équation :

$$E = KV \sin^2 \theta \quad \text{I.8}$$

Les propriétés magnétiques d'une particule monodomaine ne sont pas isotropes. En particulier les énergies magnétocristalline et magnétostatique sont anisotropes. Il existe donc des directions de facile aimantation séparées par des barrières d'énergie. Ainsi, la particule peut être considérée comme un macrospin qui va se retourner au cours du temps sous l'effet de la température, la barrière énergétique entre deux positions opposées est égale à  $E_B = KV$  (Figure I.4). Lorsque la taille des particules est réduite, Il existe donc une taille critique en dessous de laquelle l'énergie thermique  $k_B T$  fournie au système va être suffisante pour permettre le retournement du macrospin. Cette fluctuation liée à la température va empêcher l'établissement d'une aimantation stable au dessus de la température de blocage notée  $T_B$ . Ce comportement est appelé superparamagnétique par Néel (Figure I.5).



**Figure I.4 : Variation de l'énergie d'une particule monodomaine, sphérique, isolée en fonction de la direction de l'aimantation**

Par analogie avec le paramagnétisme, le super moment d'une particule est de module constant mais dont la direction peut varier au cours du temps. On définit alors un temps caractéristique de renversement  $\tau$ , ou temps de relaxation, défini comme étant la durée nécessaire pour que les moments magnétiques d'un ensemble de particules initialement parallèles soient repartis aléatoirement. Le temps de relaxation d'une particule dans l'état superparamagnétique <sup>[16, 20]</sup> suit une loi d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \exp(KV / k_B T_B) \quad \text{I.9}$$



avec  $k_B$  la constante de Boltzmann, et  $\tau_0$  le temps de relaxation intrinsèque au matériau étudié, il varie entre  $10^{-9}$  et  $10^{-12}$ s et  $V$  le volume de particule.

Il est à rappeler que le calcul du moment magnétique d'une particule est très important à cause de la valeur de  $\tau$  dans toutes les expériences. Une formule exacte donnant le temps de relaxation  $\tau$  est exigée mais difficile à établir en raison de la variété de l'anisotropie, l'interaction entre particules, les effets de surface... Plusieurs modèles ont été proposés pour le calcul. Le temps de relaxation  $\tau$  d'une particule isolée uniaxiale a été introduit pour la première fois par Néel [16]. Cette description a été révisée par la suite par Brown [20, 22] en étudiant en particulier les cas limites :  $\tau \ll 1$  et  $\tau \gg 1$ , puis elles ont été raffinées ultérieurement par Aharoni [23, 24, 25, 26] et Bessais and al. [27]. Leur formulation présente l'avantage d'être valable pour les basses et hautes énergies.

Compte tenu de tous ces paramètres, Il apparaît une aimantation macroscopiquement nulle tout en gardant le même ordre magnétique au sein de chaque particule. Suite à l'application d'un champ magnétique  $H$ , l'aimantation de l'ensemble des particules obéit à une loi de type Langevin [21] :

$$M(H, T, V) = M_{sat} \left[ \coth \left( \frac{M_s V H}{k_B T} \right) - \left( \frac{k_B T}{M_s V H} \right) \right] \quad \text{I.10}$$

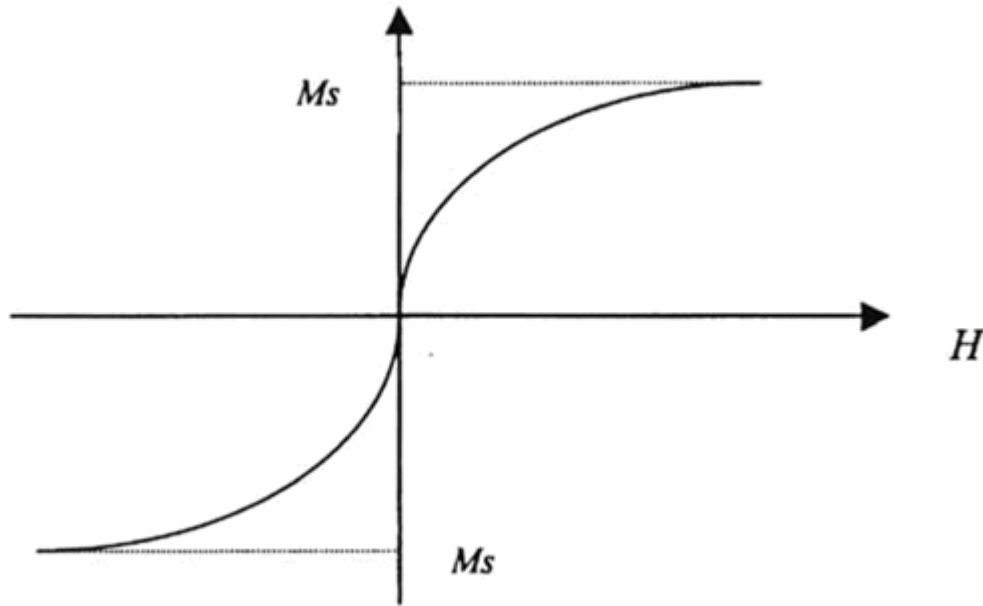
Si le temps de mesure est inférieur à  $\tau$ , les moments n'auront pas le temps de fluctuer et le système sera bloqué. On introduit alors une température dite de blocage définie comme la température pour laquelle le temps de mesure sera égal au temps de relaxation. Il s'agit donc d'une température de transition entre deux états: un état superparamagnétique et un état où la particule conserve les propriétés du matériau massif.

L'ordre magnétique ne pourra donc, macroscopiquement, être observé qu'en dessous d'une température critique dite température de blocage  $T_B$  pour laquelle l'orientation du moment magnétique de chaque particule devient bloquée. Elle dépend de l'anisotropie, du volume de la particule, de la nature du matériau étudié et de la méthode de mesure. Pour une particule individuelle, supposée sphérique de volume moyen  $V$  ou pour un ensemble de particules sans interaction,  $T_B$  est [28]

liée à la constante d'anisotropie  $K$  par la relation :

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln \left( \frac{\tau}{\tau_0} \right)}, \quad k_B \text{ est la constante de Boltzmann.} \quad \text{I.11}$$

Celle-ci, en première approximation, peut s'écrire sous la forme :  $25k_B T_B \approx KV$ .



**Figure I.5 :** Comportement superparamagnétique des particules isolées dans un champ magnétique

## I.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait une présentation générale des ferrites de cobalt et des structures spinelles ainsi qu'une revue des propriétés de conduction électrique par saut de polarons dans ces oxydes. Nous avons aussi décrit les propriétés magnétiques particulières de ces ferrites. Un détail des différentes anisotropies magnétiques apparaissant dans les matériaux ferromagnétiques ainsi que les propriétés magnétiques particulières des nanoparticules magnétiques.

# Références

- [1] W. H. Bragg, Phil. Mag, **30**, p305 (1915); Nishikawa, Math. Phys. Soc, **8**, 199 (1915)
- [2] Barth, T. F. W., and Posnjak, E., Z. Krist, **82**, 325 (1932).
- [3] Xinyong Li, Charles Kutal, J.Alloy.Comp, **349**, 264 (2003)
- [4] M. Isabel Godinho, M. Alice Catarino, M.I. da Silva Pereira, M.H. Mendonc, F.M. Costa, Electrochimica Acta, **47**, 4307 (2002).
- [5] B. Gillot, F. Jemali, A. Rousset, J. Solid. State. Chem, **50**, 138 (1983).
- [6] Murray, P. J. & late, J. W. L. J.Phys.Chem.Solids, **37**, 619 (1976).
- [7] D.H. Lee, H.S. Kim, J.Y. Lee, C.H. Yo, K.H. Kim, Solid State Commun, **96**, 445 (1995)
- [8] A.Moliton, B.Lucas, Ann.Phys.Fr, **19**, 299 (1994).
- [9] E.J.W.Verwey, P.W.Haayman, F.C.Romeyn, G.W.Van Oosterhout, Philips Res.Rep, **5**, 173 (1950).
- [10] L. Néel, Ann. Phys, **3**, 137 (1948).
- [11] A. Herpin, Théorie du Magnétisme, ed. P.U.F. (1968).
- [12] R.F. Soohoo, Magnetic thin films, Harper and Row 93 (1965).
- [13] S. Chikazumi, Physics of Magnetism, Krieger Publishing Company Marabar, Florida 128 (1964).
- [14] L. Néel, J. de Phys. Rad, **15**, 225 (1954).
- [15] V. Grolier, Thèse, Université Paris Sud (1994).
- [16] L. Néel, Ann. Géophys. **5**, 99 (1949).
- [17] W. F. Brown, J. Appl. Pys, **39**, 993 (1968).
- [18] R. Skomski, J.M.D. Coey, Permanent Magnetism, Institute of Physics Publishing Ltd., 404 (1999).
- [19] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, Nature **160**, 650 (1947).
- [20] W. F. Brown, Phys. Rev. **130**, 1677 (1963).
- [21] C. Bean and J. Livingston, J. Appl. Phys. **30**, 120 (1959).
- [22] W. F. Brown, J. Appl. Phys. **34**, 1319 (1963).
- [23] A. Aharoni, Phys. Rev. **135**, 447 (1964).
- [24] A. Aharoni, Phys. Rev. **177**, 793 (1969).
- [25] A. Aharoni and I. Eisenstein, Phys. Rev. B **11**, 514 (1975).
- [26] I. Eisenshtein and A. Aharoni, Phys. Rev. B **16**, 1285 (1977).
- [27] L. Bessais, J. L. Dormann and L. Ben Jaffel, Phys. Rev. B **45**, 7805 (1992).

[28] H. Mamiya, I. Nakatani and T. Furubayashi, Phys. Rev. Lett. **82**, 4332 (1999).

# Chapitre II

## Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble des techniques expérimentales de caractérisations des échantillons élaborées et d'étude de leurs propriétés.

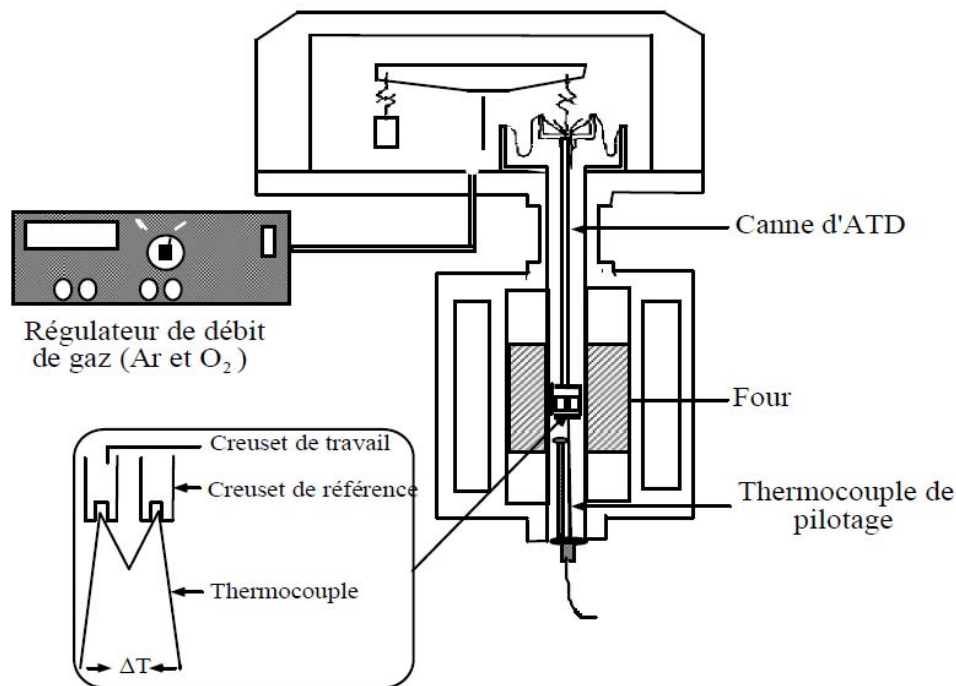
Nous présentons une description des appareils, ainsi qu'un aperçu sur le principe de leur fonctionnement. Toutes ces caractérisations et études ont été réalisées à l'institut des Matériaux et Microélectroniques de Provence (IM2NP)) de l'université de Sud Toulon-Var. ainsi que les techniques expérimentales utilisées pour l'étude des propriétés magnétiques ont été effectuées l'Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est (ICMPE), CNRS.

## **II.1. Analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG) :**

L'analyse thermique différentielle permet d'accéder à la variation de température d'un échantillon soumis à un traitement thermique. Elle renseigne sur les effets thermiques accompagnant le chauffage de l'échantillon. D'une manière générale, les transformations de phase et l'évaporation de solvants peuvent apparaître sous forme de pics endothermiques. Par contre, la cristallisation, l'oxydation et certaines réactions de décompositions se traduisent par des pics exothermiques.

La thermogravimétrie (ATG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique. Elle renseigne sur le transfert de matière entre l'échantillon et son environnement, sous l'effet de la température et sous atmosphère contrôlée, par une variation de masse.

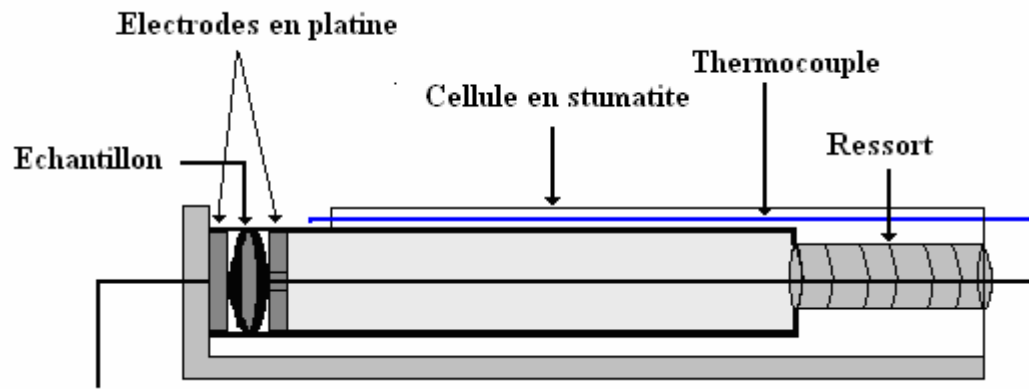
L'appareil utilisé est de type SETARAM TG-DTA 92 (Figure II.1), il est constitué d'une microbalance et d'un four programmable en température. L'ensemble, piloté par un ordinateur, permet le traçage de la courbe de variation des masses de l'échantillon et la courbe d'analyse thermique différentielle.



**Figure II.1:** Schéma du dispositif d'ATD-TG couplées

## II.2. Spectrométrie d'impédance électrique SIE

La spectroscopie d'impédance électrique permet d'étudier les phénomènes de transport de charges électriques susceptibles d'apparaître dans un matériau dès qu'il est soumis à un champ électrique. L'appareil utilisé est composé d'un potentiostat-galvanostat de la marque EGG modèle 273A couplé à un analyseur de fréquence SOLARTRON modèle SI 1260. L'échantillon se présente sous la forme d'une pastille, il est placé entre deux électrodes de platine maintenue par une légère pression avec l'aide d'un ressort assurant un contact stable et reproductible. Les mesures sont effectuées en courant alternatif dans le domaine de fréquences de  $10^{-1}$  Hz à  $10^7$  Hz. La conductivité des échantillons est mesurée sous air dans le domaine de température compris entre 50 °C et 900 °C (Figure II.2, II.3).



**Figure II.2.** Cellule de mesure utilisée pour la SIE.



**Figure II.3.** Photographie d'un appareil SIE



## II.2.1 Principe de la SIE

La technique consiste à travailler avec un courant alternatif, plus particulièrement une tension sinusoïdale  $U$  de fréquence  $f$  (la pulsation  $\omega$  vérifie  $\omega = 2\pi f$ ) telle que :

$$U = U_0 \exp(i\omega t).$$

Un générateur applique une tension sinusoïdale  $U(\omega)$  entre les surfaces de l'échantillon, placé entre deux électrodes métalliques. Cette tension produit un courant sinusoïdal dans le matériau qui subit cependant un déphasage  $\varphi$  variable :  $I = I_0 \exp j(\omega t + \varphi)$ . L'impédance est

alors définie comme le rapport  $\frac{U}{I}$  :

$$Z(\omega) = Z_0 \exp(-i\varphi) = Z' + jZ''$$

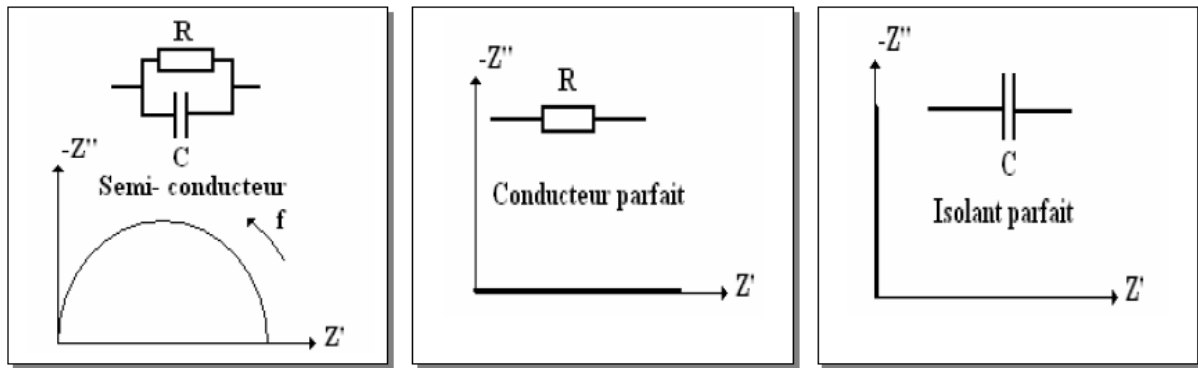
C'est un nombre complexe composé d'une partie réelle  $Re(Z) = Z'$  et une partie imaginaire  $Im(Z) = Z''$ . La SIE permet de tracer dans le plan complexe d'Argand, les variations de  $-Z''(\omega)$  et  $Z'(\omega)$  pour différentes valeurs de  $\omega$ . Cette représentation est appelée diagramme de Nyquist (figure II.4).

L'interprétation des courbes SIE se fait à partir de la modélisation par un circuit électrique équivalent de la réponse du matériau. Puis dans une deuxième étape, il s'agit d'attribuer à chaque élément de ce circuit un phénomène physique lié au matériau. L'impédance  $Z$  d'un solide se réduit à une résistance ohmique pure dans le cas d'un conducteur parfait, à une capacité pure pour un isolant parfait, et à un circuit RC en parallèle pour un semi-conducteur.

Dans le cas d'un semi-conducteur, le circuit équivalent comprend une résistance et une capacité en parallèle d'où  $Z = \frac{R}{1 + jRC\omega}$ , la représentation de Nyquist est un demi-cercle de rayon  $R/2$  et de centre  $(R/2, 0)$ .

Dans le cas d'un conducteur parfait, le circuit équivalent présente une résistance d'où  $Z=R$ , la représentation de Nyquist est une demi-droite confondue avec l'axe des réels.

Pour un isolant parfait, l'impédance a pour expression :  $Z = \frac{1}{jC\omega}$ , la représentation de Nyquist est donc une demi-droite confondue avec le demi-axe des imaginaires négatives.



**FigII.4. Diagrammes de Nyquist pour différentes natures de matériaux**

L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire de circuit équivalent doit respecter deux conditions primordiales :

- ✓ Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système
- ✓ Le spectre simulé à partir de circuit équivalent doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental ;

## II.2.2 Conditions expérimentales

Les matériaux étudiés et les électrodes utilisées doivent respecter certaines règles de stabilité et de compatibilité :

**La stabilité** doit être :

- Mécanique : pas de fissure, pas de craquage des pastilles en cours de mesure.
- Electrique : l'échantillon ne doit pas être détruit par application d'une tension trop importante.

**La compatibilité** doit être :

- Physique : maintenir un bon contact entre électrodes et échantillon lors des mesures.
- Chimique entre phases (éviter toute réaction entre les phases en contact) : électrodes et échantillon ; il peut s'agir par exemple de réaction acido-basique ou de type oxydo-réduction.
- Thermo-mécanique (ajustement des coefficients de dilatation thermique des phases en contact), électromécanique (conservation de la même surface de contact entre

l'échantillon et les électrodes : il faut veiller à ce que cette surface et le volume de la pastille ne soient pas modifiés par le passage du courant).

Les propriétés des échantillons que nous avons traités ne sont pas toujours restées constantes ; les diagrammes de Nyquist deviennent alors sans intérêt.

### II.2.3 Protocole expérimental

Nous avons préparé l'échantillon sous forme de pastille (un soin particulier est apporté au cours de la préparation pour éviter toute cassure ou fissure de pastille).

La pastille est placée entre deux électrodes de platine, en maintenant un contact stable et reproductible, par une pression à l'aide d'un ressort. La cellule est ensuite placée dans le four relié au spectromètre d'impédance électrique. Une tension alternative de pulsation  $\omega$  est appliquée entre les électrodes, le domaine de fréquence utilisé s'étend de  $10^{-1}$  Hz et  $10^7$  Hz, la tension imposée étant égale à 100 mV. Les mesures électriques sont réalisées en « montée » puis en « descente » dans un domaine de température de 25°C à 900°C avec un pas de 25°C, chaque mesure est réalisée après un temps de chauffage de 20min. trois cycles de mesure ont été entrepris afin de confirmer la reproductibilité des résultats. Toutes les mesures sont effectuées sous atmosphère.

## II.3. Diffraction des rayons X

L'appareil utilisé est un diffractomètre BRUCKER-SIEMENS, modèle D5000, en utilisant des radiations  $K_{\alpha_1}$  et  $K_{\alpha_2}$  d'une anticathode de cuivre bombardée par des électrons accélérés sous une tension de 35 kV. La source d'électrons est un filament de tungstène. Un filtre en nickel permet d'éliminer en grande partie les radiations  $k_{\beta}$  du cuivre. Les longueurs d'onde utilisées sont :  $\lambda_{K\alpha_1} = 0,154\,06$  nm et  $\lambda_{K\alpha_2} = 0,154\,40$  nm.

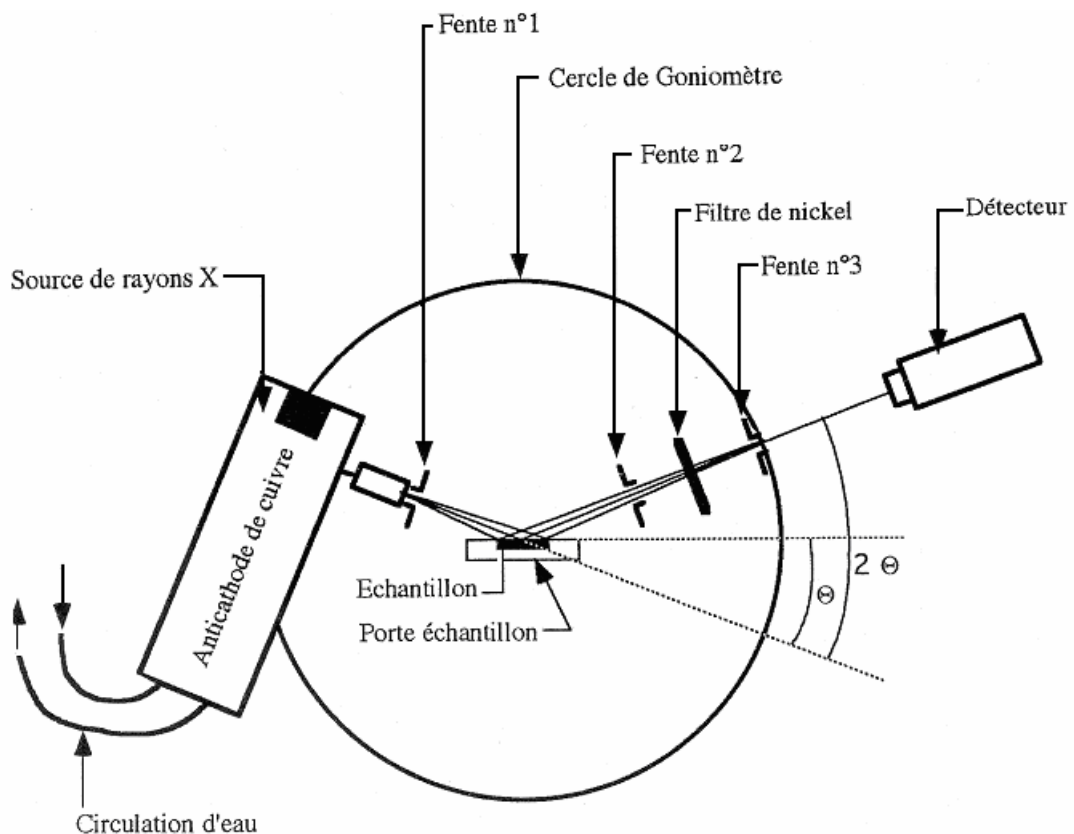
L'échantillon en poudre est placé sur un porte échantillon en plastique. L'échantillon effectue une rotation d'un angle  $\theta$  par rapport au faisceau incident, tandis que le détecteur pivote d'un angle  $2\theta$  (figure II.5) puisqu'il y a un angle  $2\theta$  entre les faisceaux transmis et diffractés. L'ensemble du dispositif est piloté par informatique et le traitement des données s'effectue grâce au logiciel convX.

Les poudres nanométriques nécessitent plus de temps de pause vu l'élargissement des pics. L'identification des échantillons s'effectue en comparant les diagrammes expérimentaux et les diagrammes de référence du fichier JCPDS.

### II.3.1 Analyse des spectres de diffraction de rayon X

Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé :

- **La position** : la détermination des positions des raies permet de remonter à la phase cristalline et à ses paramètres de maille.
- **La forme** : la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- **L'intensité relative** : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline



**Figure II.5. (a)** Schéma de principe du diffractomètre BRUKER-SIEMENS-D5000



**Figure. II.5. (b) Photographie de l'appareil RX**

## **II.4. Microscopie électrique en transmission**

### **II.4.1. Principe de fonctionnement**

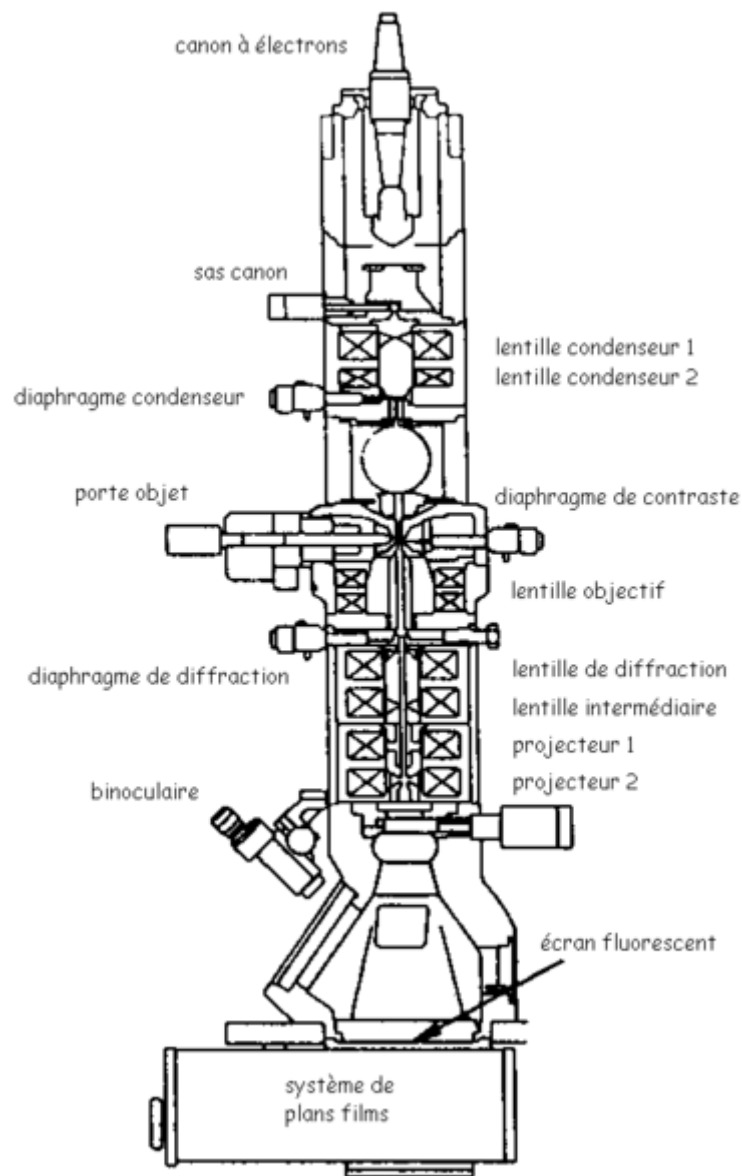
La microscopie électronique en transmission est une technique basée sur le principe d'interaction des électrons avec la matière. Elle consiste à projeter sur un échantillon, suffisamment mince, un faisceau d'électrons à haute énergie. L'ensemble des faisceaux d'électrons transmis et diffusés élastiquement, traversant l'échantillon, sont utilisés pour la formation de l'image ou diagramme de diffraction projetés sur un écran fluorescent.

### **II.4.2. Description**

La microscopie électronique en transmission est constituée d'une colonne où règne un vide de l'ordre de  $10^{-9}$  Torr regroupant (Figure II.6) :

- un **système d'illumination** formé d'une source d'électrons, de deux condenseurs, et d'un diaphragme condenseur,
- un **système d'élaboration de l'image** comprenant un objectif, des lentilles intermédiaires, des projecteurs et des diaphragmes,
- un **système d'observation** avec écrans fluorescents et un système de prise de vues,

- une **platine porte-objet** qui positionne l'échantillon,
- un **système de vide**,



**Figure II.6** : Coupe d'une colonne de microscope électronique en transmission

### II.4.2.1. Système d'illumination

- **Canon d'électrons** : deux types d'émission sont utilisés actuellement. Les électrons sont émis soit d'une pointe en Tungstène par effet de champ, soit par un filament métallique (Tungstène) ou céramique ( $\text{LaB}_6$ ) par effet thermoélectrique. Le faisceau d'électrons délivré par un canon à émission de champ a un très haut degré de cohérence et une brillance 100 à 1000 fois supérieur à celle des canons de Tungstène ou  $\text{LaB}_6$ .
- **Condenseurs** : le faisceau d'électrons issu du canon étant divergent, on utilise des condenseurs pour le focaliser. Ces condenseurs sont des lentilles électromagnétiques formées d'électro-aimants de révolution percés d'un canal axial pour le passage des électrons. Les lentilles électromagnétiques et le diaphragme condenseur permettent d'illuminer une zone plus ou moins étendue de l'objet et de régler l'inclinaison des électrons qui l'atteignent.

### II.4.2.2. Système d'élaboration de l'image

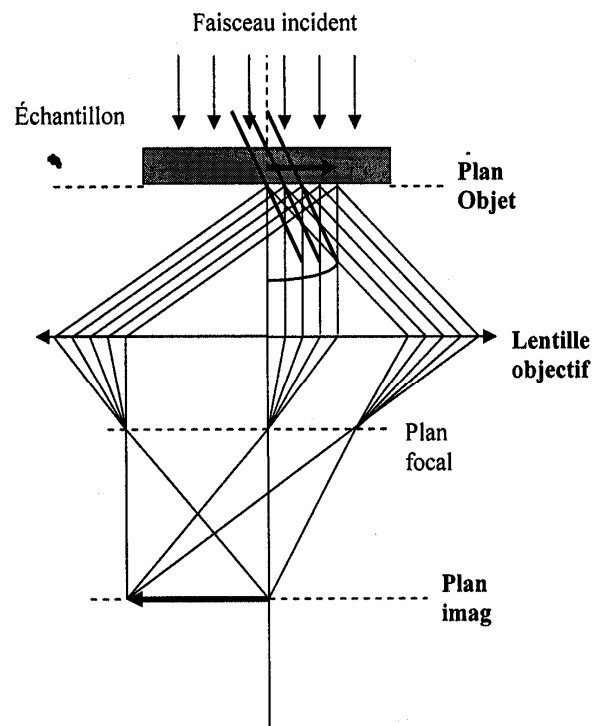
- **Objectif** : c'est une lentille électromagnétique (double de petites lentilles annexes utilisées pour corriger ses aberrations) située juste après l'échantillon. L'objectif donne de l'objet une première image agrandie quelques dizaines de fois dans son plan image et une image agrandie du diagramme de diffraction, correspondant aux directions de diffraction des électrons, dans son plan focal.
- **Lentilles intermédiaires** : Elles agrandissent l'image fournie par l'objectif. Leur alimentation électrique variable permet d'obtenir une large gamme de grandissement.
- **Projecteur** : l'image ne peut être observée à l'œil nu, il faut utiliser un système sensible aux électrons. Il s'agit classiquement d'un écran fluorescent que l'on peut remplacer par un film photographique. La lentille qui précède l'écran est appelée projecteur par commodité, elle forme l'image finale sur l'écran. La mise au point se fait par modification du courant dans les lentilles, ce qui change leur distance focale.
- **Diaphragmes** : Il s'agit de deux diaphragmes :

**Diaphragme de Contraste** (ou diaphragme Objectif) : placé dans le plan focal de l'objectif, il permet de créer un contraste dans l'image en ne sélectionnant qu'une partie des faisceaux issus de l'échantillon.

**Diaphragme d'Aire sélectionnée** : ce diaphragme est placé dans le plan image de la lentille objectif, il permet de ne sélectionner qu'une petite partie de l'objet participant à la formation du diagramme de diffraction ou la formation de l'image.

### II.4.3. Modes de fonctionnement

Le microscope électronique en transmission a deux principaux modes d'observations, en image ou en diffraction. Le diagramme de diffraction est localisé dans le plan focal image de l'objectif ; alors que l'image intermédiaire se forme dans le plan image, conjugué de l'objet par rapport à l'objectif. L'écran fluorescent reproduit soit le diagramme de diffraction, soit l'image, par le simple choix de la mise au point de la lentille intermédiaire sur l'un ou l'autre de ces plans (Figure II.7)



**Figure II.7 : Modes d'observation en image et en diffraction dans un microscope électronique**



### II.4.3.1.Mode image

L'interaction des électrons avec la matière conduit à une distribution non uniforme du faisceau à la sortie de l'échantillon. Cette non uniformité n'est en général pas suffisante pour conduire directement à un contraste permettant d'obtenir une image exploitable et on doit donc sélectionner une partie du faisceau, pour ce faire, on utilise un diaphragme dit de contraste placé dans le plan focal de l'objectif. Il convient de distinguer deux cas différents selon la place de l'ouverture du diaphragme de contraste par rapport au faisceau transmis :

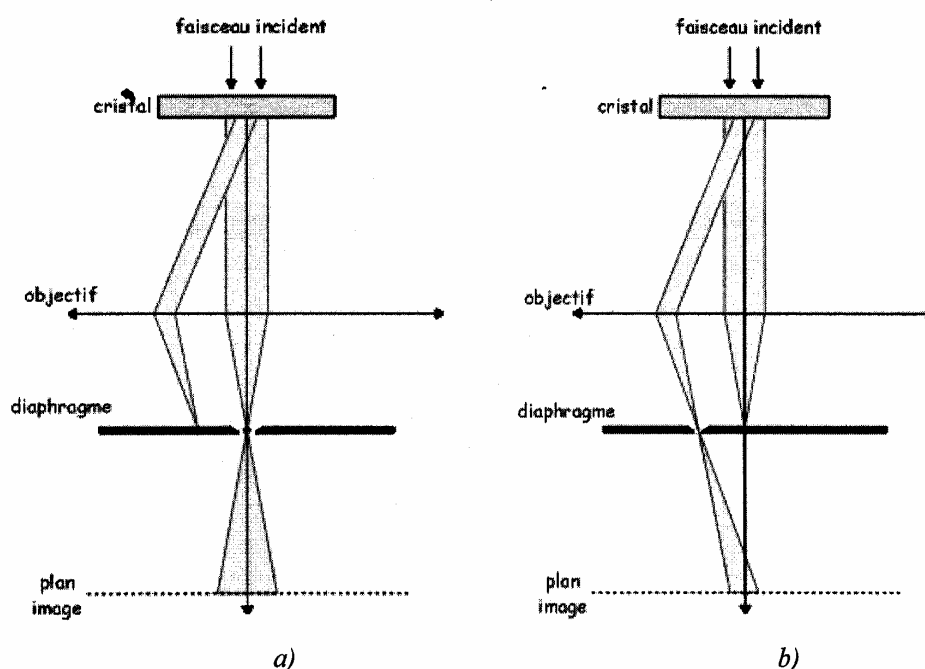
- **Mode champ clair** : si le diaphragme laisse passer uniquement le faisceau transmis, on obtient une image dite en champ clair. Les rayons diffusés ou diffractés par certaines parties de l'échantillon ne passent pas, et ces régions apparaissent plus sombres sur un fond clair (Figure II.8.a).
- **Mode champ sombre** : si le diaphragme stoppe le faisceau transmis, mais laisse passer un ou plusieurs faisceaux diffractés, on obtient une image dite en champ sombre (Figure II.8.b)

### II.4.3.2.Mode diffraction

Si on règle les lentilles intermédiaires de manière à observer l'image du plan focal de l'objectif, on obtient, pour certaines orientations de l'échantillon, un réseau de taches, appelé diagramme de diffraction, correspondant à toutes les directions de diffraction par les familles de plans (hkl) de l'échantillon en position de Bragg. La tâche centrale très lumineuse correspond au faisceau transmis.

L'indexation de ce diagramme de diffraction qui n'est rien d'autre qu'une coupe du réseau réciproque permet d'obtenir trois types de renseignement :

- Orientation du cristal par rapport au faisceau incident et sa symétrie cristalline.
- Caractérisation des espèces cristallines présentes.
- Identification de certaines anomalies par rapport à la structure cristalline parfaite telles que la présence de taches supplémentaires dues à la présence de précipités de natures différentes.



**Figure II.8 :** Imagerie en mode : (a) champ clair ; (b) champ sombre.

## II.5. Dispositif expérimental utilisé pour les mesures catalytiques

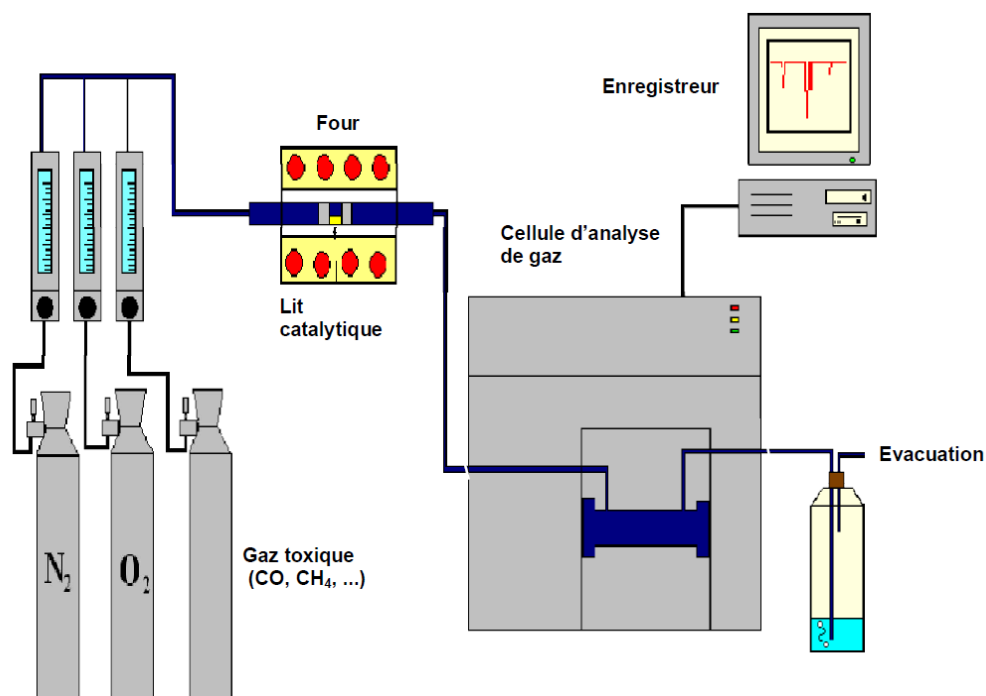
Pour réaliser les tests catalytiques, un dispositif expérimental a été mis en œuvre au laboratoire IM2NP (Université de Sud Toulon- Var) son principe est basé sur les analyses par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) des gaz transmis ou émis après leur passage à travers l'échantillon.

Ce système est constitué de trois parties : Figure II.9 banc de mesure

- Le système d'alimentation
- Le système réactionnel
- Le système d'analyse

### II.5.1. Le système d'alimentation

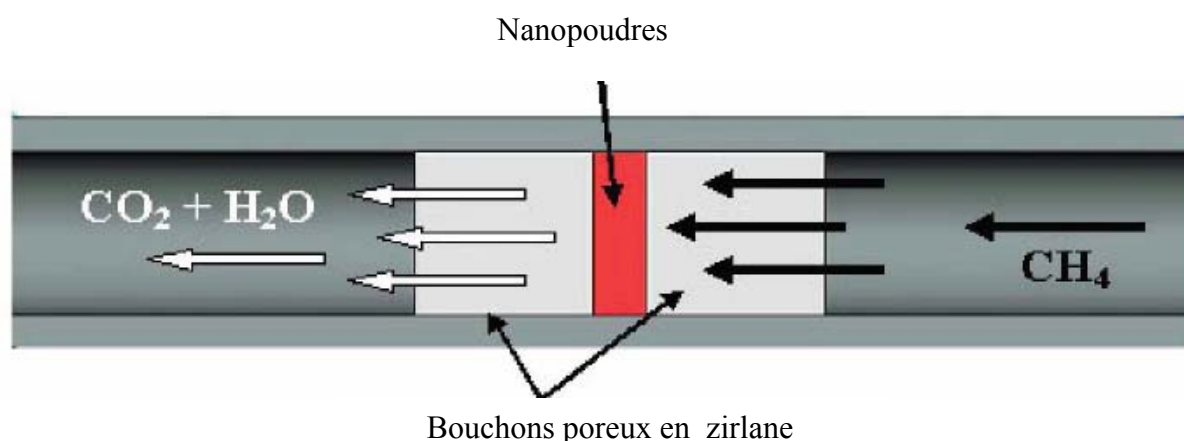
L'alimentation en gaz est réalisée à partir de trois bouteilles ; la première contient du méthane  $\text{CH}_4$  dilué dans l'air et sa concentration varie selon les besoins (de 0 à 2.5%) et les deux autres bouteilles contiennent l'une de l'oxygène et l'autre de l'azote purs. Le réglage des flux gazeux se fait à l'aide d'un système de débitmètres.



**Figure. II.9 : Banc de mesures catalytiques IRTF**

### II.5.2. Le système réactionnel

Ce système est constitué d'un tube en inox contenant le catalyseur qui soumet entre deux bouchons poreux en zirlane. Le tube en inox contenant le catalyseur est relié à l'entrée vers des débitmètres permettant d'injecter le gaz en proportion connue et à la sortie vers une cellule gaz de mesure IR. Ce système est logé à l'intérieur d'un four tubulaire qui permet de chauffer l'échantillon à une température donnée (de 25°C à 700°C) Figure II.10.



**Figure II.10. Système réactionnel**

### II.5.3. Le système d'analyse

La cellule d'analyse des gaz est constituée d'un tube en verre fermé aux deux extrémités par des fenêtres en KBr. La cellule est placée dans un spectrophotomètre IR à Transformée de Fourier. Les spectres sont ensuite enregistrés par le spectromètre en fonction du temps. Le traitement et l'analyse des spectres enregistrés sont effectués à l'aide du logiciel Winfirst.

Ce dispositif nous donne des informations sur la température de travail du catalyseur, la nature du gaz produit lors de la réaction catalytique et l'évolution de la cinétique de catalyseur en étudiant au cours du temps les concentrations de gaz produit.

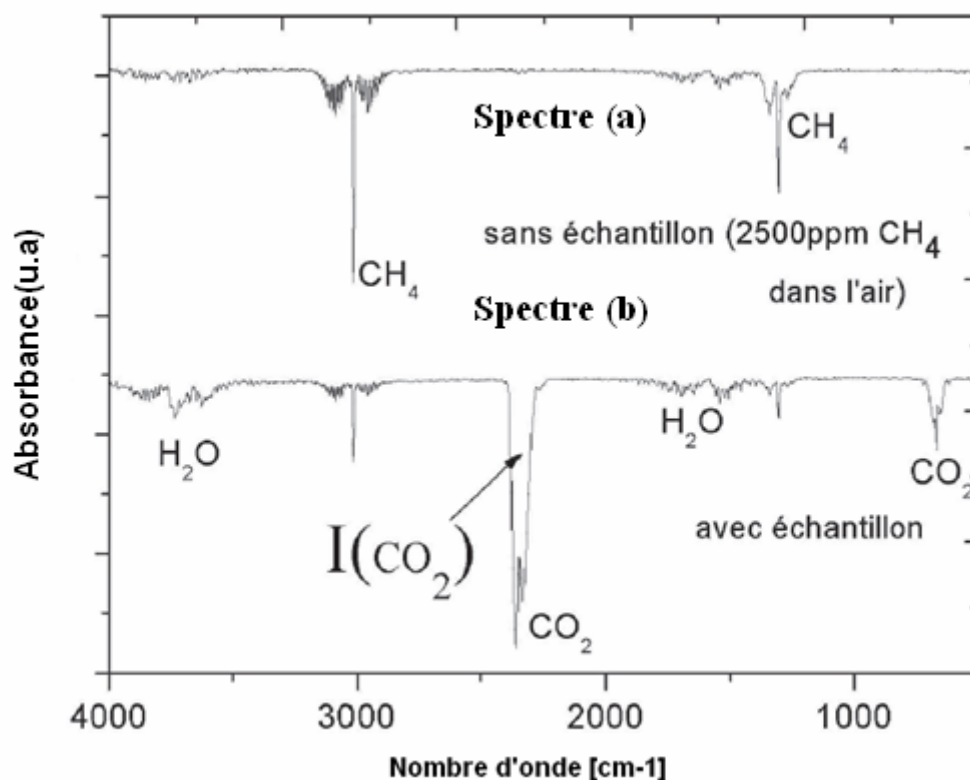
### II.5.4. Principe des mesures catalytiques

Les spectres IRTF obtenus à partir du dispositif expérimental, nous permettent d'étudier et d'analyser la réponse catalytique de nanopoudres de ferrite de cobalt. Une première manipulation est effectuée à vide sans échantillon et une seconde manipulation est réalisée en présence du catalyseur. La réponse catalytique de la poudre nanométrique de ferrite de cobalt est présentée dans la figure II.11.

L'efficacité catalytique  $I(t) = \frac{d[CO_2]}{dt}$  est définie comme étant proportionnel à la quantité de  $CO_2$  produite pendant le temps d'acquisition du spectre.

- En absence de la poudre (spectre a) nous constatons l'existence des bandes d'absorbance caractéristiques de molécule de méthane ( $CH_4$ ) à  $3020\text{ cm}^{-1}$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$
- En présence du catalyseur, le spectre (b) montre l'apparition des bandes à  $2350$  et  $670\text{ cm}^{-1}$ , ces deux bandes sont attribuables au dioxyde de carbone ( $CO_2$ ). On constate aussi l'existence d'un signal bruité entre  $3500$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  et vers  $1600\text{ cm}^{-1}$  attribué à la molécule d'eau ( $H_2O$ ).

Nous constatons après ces expériences une conversion du méthane en dioxyde de carbone après passage sur le catalyseur nanostructurés à base de ferrite de cobalt

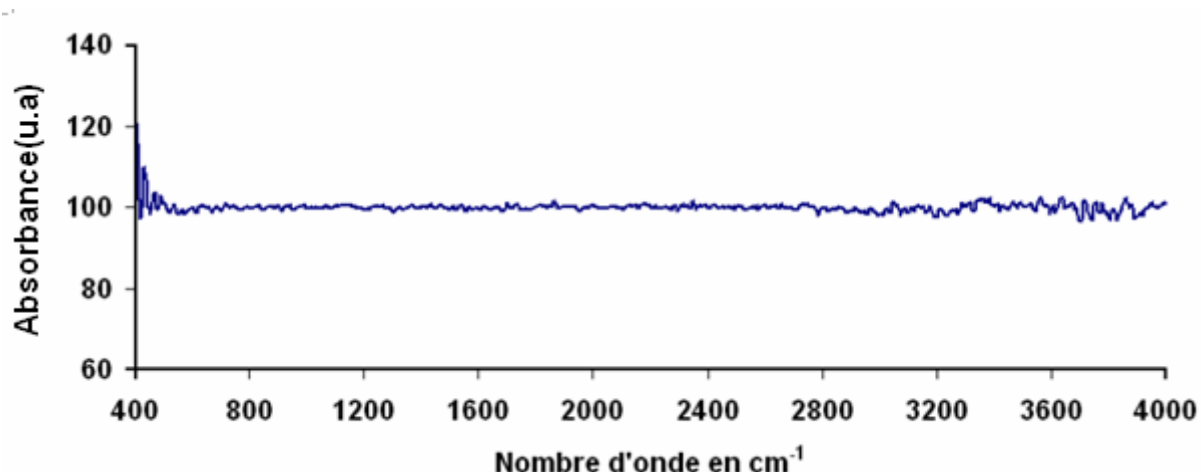


**Figure. II.11. :** Spectres Infrarouge à Transformée de Fourier ; a) en absence du catalyseur ; b) en présence du catalyseur

### II.5.5. Protocole de mesure catalytique

L'effet catalytique est prouvé par l'apparition de la bande d'absorption infrarouge de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) (à  $2350 \text{ cm}^{-1}$ ).

Avant d'effectuer toute mesure, il faut tenir compte de la présence de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère. Pour éviter cette difficulté, on purge le système réactionnel sous un flux d'air sec, ce qui permet d'éliminer le  $\text{CO}_2$  résiduel et l'humidité pouvant exister dans le réacteur, ou les traces de gaz provenant des manipulations antérieures. Un exemple de spectre infrarouge obtenu après cette opération est représenté dans la figure II.12. Cette procédure doit être réalisée après chaque changement de température et de concentration de  $\text{CH}_4$ .



**Figure.II.12** : Spectre infrarouge obtenu après avoir purgé le système

Après avoir purgé le système, on réalise une deuxième mesure en absence de catalyseur avec un flux air-méthane donné, le spectre infrarouge obtenu est enregistré; cette étape est appliquée pour s'assurer que le réacteur catalytique n'est pas lui-même actif vis-à-vis du mélange air-méthane.

On introduit l'échantillon dans le tube en inox, on effectue une autre mesure en présence du catalyseur pour déterminer la température de travail  $T_{cat}$  (c'est la température idéale au bout de laquelle le catalyseur a une sensibilité maximale au gaz à détecter). Un programme spécifique nous permet de suivre l'évolution de la réponse catalytique en fonction du temps ; Pour une température donnée (300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C), une concentration du méthane donnée (625ppm, 1250ppm, 2500ppm), on enregistre les spectres IRTF, qui sont réalisés toutes les 30 secondes, l'enregistrement d'un spectre dure 12 secondes et le temps  $t=0$  seconde correspond au moment où on injecte le méthane.

Lorsque l'intensité  $I(CO_2)$  n'évolue plus au cours du temps, on modifie la valeur du flux.

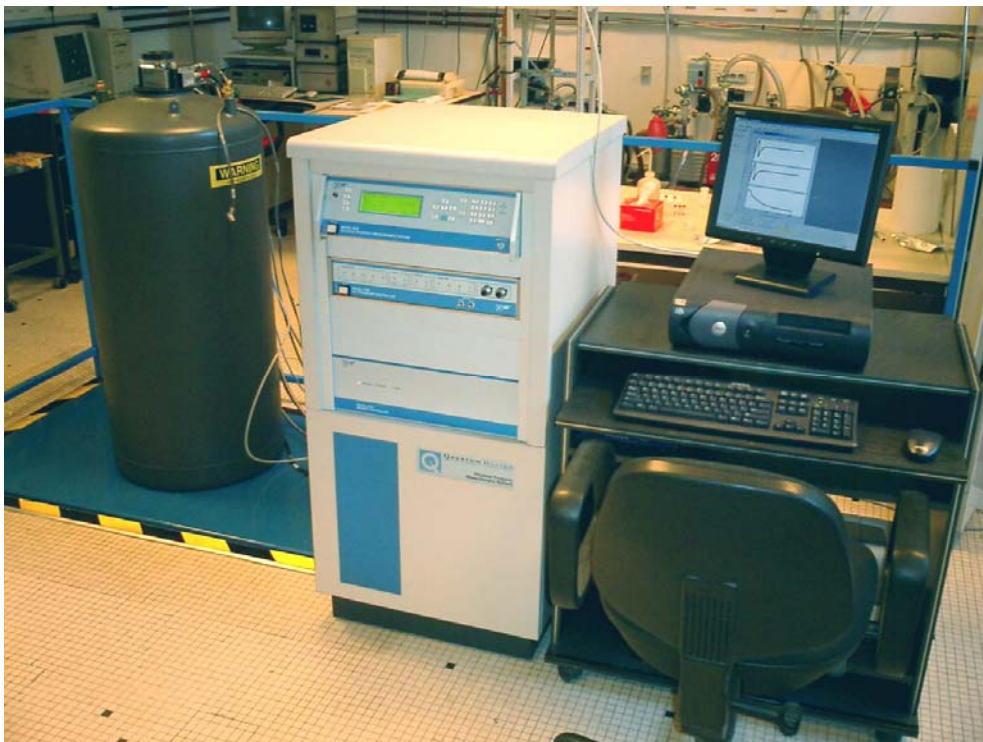
## **II.6. Dispositif expérimental utilisé pour les mesures magnétiques**

Les mesures magnétiques ont été réalisées à l'Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est (ICMPE), CNRS en utilisant un système "PPMS – Quantum Design" (Physical Property Measurement System). Ce matériel peut être utilisé selon deux modes : le mode DC et le mode AC. Le mode DC permet de mesurer l'aimantation d'un échantillon à un champ appliqué  $H$  constant et à une température bien définie. Durant une mesure de susceptibilité

(mode AC) l'échantillon est soumis à un champ magnétique variable ; le PPMS mesure donc les variations de l'aimantation lorsque  $H$  varie.

Quelques milligrammes de chaque échantillon ont été prélevés et collés à l'aide d'une résine au fond d'un tube cylindrique en téflon pour éviter un déplacement des cristallites pendant la mesure.

L'ordinateur couplé au magnétomètre permet de tracer la courbe  $M=f(H)$  à température ambiante, ou à basse température. Cette réponse peut se présenter (selon la température de mesure) sous forme d'un cycle d'hystérésis, entre 0 à  $H_{\max}$  puis de  $H_{\max}$  à  $-H_{\max}$  (partie « aller » de la courbe d'hystérésis) et de  $-H_{\max}$  à  $H_{\max}$  (partie « retour » de la courbe).



**Figure II.13: PPMS – Quantum Design" (Physical Property Measurement System)**

Par ailleurs, nous avons effectué des mesures suivant les procédures dites « Field-Cooled » (FC) et « Zero-field-cooled » (ZFC) à faible champ. Ces mesures permettent de mettre en évidence les propriétés d'irréversibilité en dessous d'une certaine température ; la température de blocage  $T_B$  qui est corrélée au temps caractéristique de mesure.

Le protocole utilisé pour les mesures ZFC-FC consiste à mesurer deux courbes d'aimantation de la façon suivante :

1. L'échantillon est refroidi en l'absence de champ magnétique à partir de la température ambiante, où toutes les particules sont dans l'état superparamagnétique, jusqu'à une

température  $T_{\min}$  inférieure à la température de blocage. Puis un faible champ magnétique (100 Oe) est appliqué et le moment magnétique de l'échantillon est mesuré en augmentant la température à partir de  $T_{\min}$ . On obtient alors la courbe Zero Field Cooled (ZFC) ;

2. Pour la mesure Field Cooled (FC), le protocole est le même que celui utilisé pour la mesure ZFC excepté que le refroidissement s'effectue en présence d'un champ magnétique (100 Oe).

## **II.7. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons fait une description des différentes techniques utilisées dans ce travail. Nous avons détaillé, en particulier, les techniques d'analyse thermique différentielle (ATD) et de thermogravimétrie (ATG), la spectrométrie d'impédance électrique, la diffraction des rayons X les techniques de diffraction et d'imagerie conventionnelles en microscopie électronique en transmission. Sont par la suite exposées les méthodes de mesures de propriétés catalytiques et magnétiques.



## Chapitre III

# Elaboration et caractérisation des nanoparticules de ferrites de cobalt

Dans ce chapitre, nous présentons la technique d'élaboration des nanopoudres de ferrites de cobalt que nous avons mise au point. Cette technique est nouvelle pour le laboratoire IM2NP et le laboratoire LMOP. Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons en détail la méthode solvothermale utilisée, après un bilan bibliographique sur les protocoles expérimentaux de synthèse de nanopoudres de ferrites de cobalt. La deuxième partie de ce chapitre concerne la caractérisation structurale de ces nanopoudres.

## **III.1 Elaboration**

Compte tenu de la diversité des applications des ferrites et de l'évolution rapide des techniques de synthèse, il existe un grand nombre de méthodes d'élaboration des matériaux à base de ferrites de cobalt ; la recherche des méthodes d'élaboration à intérêt économique qui nécessitent de faibles coûts et qui permettent d'obtenir des matériaux ayant des propriétés intéressantes (magnétiques, catalytiques, électriques.....) est l'objectif commun de toutes ces investigations.

Nous présentons dans la suite les méthodes d'élaboration les plus couramment utilisées à ce jour, pour obtenir des poudres des ferrites de cobalt. Il s'agit principalement des méthodes de coprecipitation, combustion et sol-gel.

### **III.1.1 Méthodes de synthèse de ferrites de cobalt : revue bibliographique**

#### **➤ Méthode de coprecipitation**

La synthèse par coprecipitation est l'une des plus anciennes méthodes de synthèse. Elle consiste à faire co-précipiter des précurseurs en phase aqueuse de chlorures métalliques par action de la soude. Dans la littérature on trouve énormément d'exemples d'application de cette méthode pour obtenir des ferrites de cobalt sous forme de poudre <sup>[1,7]</sup>. Par exemple, Y. Chen et al <sup>[7]</sup> proposent que la synthèse des poudres des ferrites de cobalt se fait par le mélange de chlorure de fer ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et de chlorure de cobalt ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en maintenant le pH =11-13 par l'addition de 6 mol/L de soude (NaOH) sous haute vitesse d'agitation. La suspension de synthèse est immergée dans un bain d'eau bouillante pendant deux heures puis agitée pendant 30 minutes. Après rinçage puis filtration, le précipité brun est chauffé pendant 2 heures à 100°C puis 700°C. Les nanoparticules de ferrite de cobalt sont obtenues après refroidissement

Cette méthode est facile à mettre en œuvre et elle permet aussi de contrôler l'homogénéité des tailles ainsi que la morphologie des cristallites. Toutefois, parmi ses inconvénients, elle entraîne généralement une perte de stœchiométrie au cours des étapes de filtration due à la différence de solubilité inévitable entre les précipités <sup>[8]</sup>. De plus, des agrégats se forment généralement au cours de la synthèse.

### ➤ Méthode « sol-gel »

Historiquement cette technique a été employée depuis la deuxième moitié du vingtième siècle, elle est de plus en plus utilisée pour la synthèse de poudres nanométriques. Le principe de cette méthode consiste à élaborer un solide à partir du passage d'une solution appelée « sol » (suspension de particules colloïdales dans un liquide) à un état solide appelé « gel », qui est un solide semi-rigide, où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide, qui peut être colloïdal (sol concentré ou polymérique). Les avantages de cette méthode c'est la simplicité, la rapidité et la pureté chimique des matériaux obtenus.

Nous décrivons dans la suite des procédés sol-gel appliqués à l'élaboration de poudres à base de ferrite de cobalt <sup>[9, 17]</sup>, où les précurseurs sont principalement des nitrates.

Gopalan et al. <sup>[15]</sup> proposent le protocole expérimental suivant :

Le nitrate de fer et le nitrate de cobalt ont été utilisés avec l'éthylène glycol comme solvant. On dissout le nitrate de fer et le nitrate de cobalt dans l'éthylène glycol à 40°C pour former le sol. Ce sol est ensuite chauffé lentement à 60°C pour obtenir un gel humide. Le gel est ensuite séché à 90°C. Ensuite la poudre obtenue est chauffée à une température égale à 800°C. Elle est ensuite broyée pour former des poudres fines de ferrites de cobalt.

Les nanopoudres de ferrites de cobalt sont préparés par sol-gel par Mata-Zamora et al. <sup>[16]</sup> : l'acétate de cobalt ( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) et le nitrate de fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) ont été dissous dans du 2-méthoxyéthanol et de l'eau pendant 30 minutes par ultrasons. La solution a été portée à 80°C pendant 24 heures afin de permettre l'apparition du gel, puis séchée à 60°C sous air. La poudre obtenue est chauffée à des températures entre 400°C-800°C pour cristalliser les grains.

Lunhoug Ai et al. <sup>[17]</sup> ont préparé de la poudre de ferrite de cobalt par la méthode sol-gel en faisant dissoudre du nitrate de fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) et du nitrate de cobalt ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dans une certaine quantité d'eau désionisée par agitation sur une plaque chauffante à  $T=50^\circ\text{C}$ . L'acide citrique a été ensuite ajouté à la solution. De l'ammoniaque est ajoutée pour ajuster la valeur de la solution du pH à 7. La solution est chauffée pendant 2 heures à 100°C pour

obtenir des complexes métaux citrate. En augmentant la température jusqu'à 200°C, la solution est lentement évaporée et alors le gel visqueux est formé. On continue le chauffage, les précurseurs de gel sont brûlés et on obtient une poudre de couleur marron. La poudre obtenue est recuite à différentes températures s'étendant de 600°C à 900°C pour deux heures sous air, afin de cristalliser les grains.

### ➤ **Méthode de combustion**

Plusieurs protocoles de synthèse par combustion ont été proposés dans la littérature<sup>[18,23]</sup>. C-H.Yan et al. <sup>[23]</sup> ont réalisé l'élaboration de ferrites de cobalt à partir de nitrate de fer, le nitrate de cobalt et la glycérine. Ces matériaux ont été dissous dans l'eau ionisée pour obtenir la solution. La solution a été concentrée dans un creuset en porcelaine chaude jusqu'à ce que l'excès d'eau s'évapore et l'inflammation spontanée finale a eu lieu. En quelques secondes, la réaction de combustion est complète.

### ➤ **Méthode de mécanosynthèse**

La mécanosynthèse est née aux Etats-Unis vers les années 1970 et a connu un essor considérable ces dernières années, en raison de l'intérêt porté aux nanomatériaux et plus généralement aux matériaux métastables. La mécanosynthèse se définit comme un procédé de synthèse de matériaux par broyage à sec ou en présence d'un agent de contrôle du procédé de mélange de poudres d'éléments purs dans un broyeur à haute énergie <sup>[24, 25,26]</sup>.

### ➤ **Autres méthodes**

La recherche des méthodes de synthèse permettant l'obtention des nanoparticules, homogènes en taille, morphologie, composition chimique est toujours d'actualité. Des méthodes plus complexes sont développées comme la microémulsion <sup>[27,28]</sup>, les voies glycothermales <sup>[29]</sup>, ou hydrothermales <sup>[30,33]</sup>, reverse micelle <sup>[34,35]</sup> et hydrolyse forcée <sup>[36,37]</sup>. La plupart de ces nouvelles méthodes ne peuvent être appliquées à grande échelle car elles sont souvent coûteuses et nécessitent des réactifs toxiques. De plus, les différentes étapes de synthèse sont compliquées à mettre en œuvre, les températures de réaction élevées et nécessitent souvent de longs temps de réaction. Il en résulte non seulement un gaspillage de l'énergie, mais cela porte aussi atteinte à notre environnement.

Dans notre travail, nous avons mis au point une nouvelle méthode « solvothermale » de synthèse des nanopoudres de ferrites de cobalt. Cette méthode a été proposée par Nicola Pinna et al <sup>[38]</sup> pour l'élaboration de la magnétite, mais nous avons développé et amélioré cette technique pour l'élaboration de ferrites spinelle.

Cette technique est simple, non coûteuse, en plus elle permet de générer des tailles de cristallites intéressantes pour des applications magnétiques, catalytiques et électroniques. Elle nécessite une seule réaction chimique et il n'est pas nécessaire de faire des recuits ultérieurs de cristallisation. De plus le solvant utilisé qui est l'alcool benzylique est un produit peu toxique utilisé depuis longtemps comme additif alimentaire et cosmétique. Il n'est ni cancérigène, ni mutagène, ni toxique pour le développement. Il est présent naturellement dans plusieurs végétaux et aliments. L'alcool benzylique est utilisé notamment comme saveur dans les aliments, comme antimicrobien dans des préparations pharmaceutiques, comme intermédiaire de synthèse organique, comme composant de parfum. Par contre, la synthèse par cette méthode ne permet de réaliser qu'une petite quantité de poudre à la fois ( $\approx 1$ g). De plus l'utilisation de produit chimique toxique pour l'étape de rinçage, le dichlorométhane, nous impose de prendre des précautions lors de l'étape de synthèse, afin de ne pas inhaler ce produit.

### III.1.2 Synthèse des poudres de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

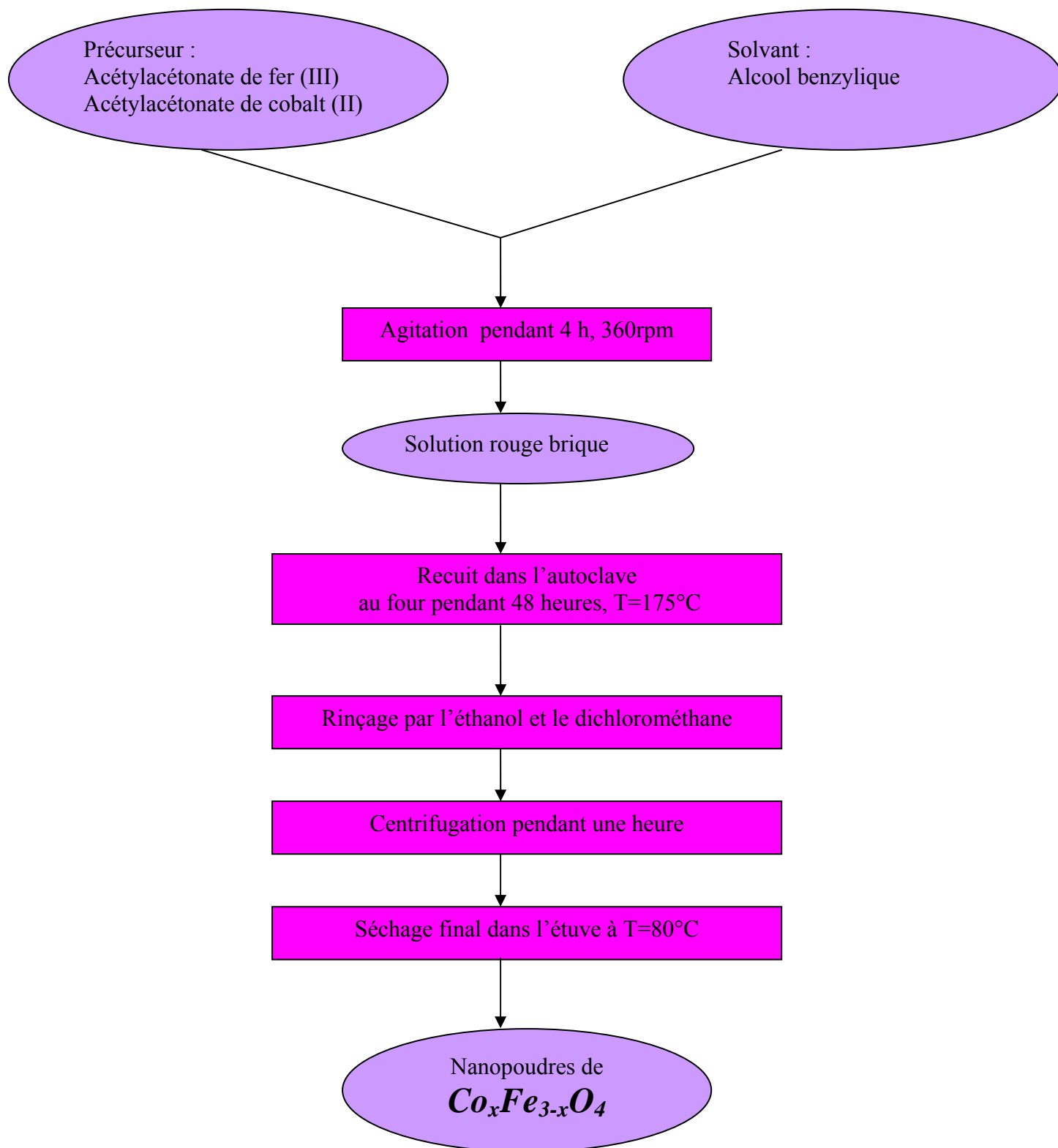
Dans cette partie, nous présentons le procédé d'élaboration des poudres nanométriques de ferrites de cobalt par une méthode chimique non aqueuse, pour différentes compositions  $x$  ( $x=0.6, 1, 1.2, 1.8$ ).

Ce procédé consiste à dissoudre de l'Acétylacétonate de fer (III) ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ) et de l'Acétylacétonate de cobalt(II) ( $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ) dans une certaine quantité d'alcool benzylique, avec différentes proportions de précurseurs, suivant la composition finale  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  voulue. La solution est agitée sous hotte pendant quatre heures (solution rouge brique), versée dans un autoclave (type Parr acid Digestion Vessels, taille 45ml, pression maximum 1800psi =12400 Pa) lui même placé dans un four pendant 48 heures à une température égale à 175°C. Après refroidissement, la suspension obtenue est systématiquement rincée avec l'éthanol et du dichlorométhane puis centrifugée pendant une heure à une vitesse égale à 5500rpm. Ceci permet une décantation des nanoparticules. La solution claire est pipetée, on rajoute à la solution restante quelques gouttes d'éthanol absolu et de dichlorométhane ; cette solution est placée dans un bain à ultrasons pendant cinq minutes (étape de nettoyage : dispersion du

matériau dans la suspension) puis centrifugée à plusieurs reprises. Un rinçage final se fait à l'éthanol absolu. Enfin la solution est placée dans l'étuve pour être séchée ; le séchage se fait à une température de 80°C dans des boîtes de Petri en verre, ce qui permet de récupérer la poudre. La figure **III.1** schématise les différentes étapes de cette synthèse des nanopoudres de ferrites de cobalt.

Pour la quantité totale de précurseurs  $m_p$  utilisée pour une préparation nous avons réalisé plusieurs essais avec  $m_p = 0.1\text{g}, 0.5\text{g}, 1\text{g}, 5\text{g}$ . Nos essais avec 0.1g et 0.5g nous donnent une quantité insuffisante pour la caractérisation et diverses mesures. Nous avons choisi de travailler avec des quantités de précurseurs égale à 1g (dans 20 ml d'alcool benzylique) et 5g (dans 30 ml d'alcool benzylique).

Huit échantillons, à quatre valeurs de  $x$  différentes ( $x=0.6, 1, 1.2, 1.8$ ), à deux quantités totales de précurseurs différentes (1g, 5g) ont été choisis pour les études structurales, catalytiques, magnétiques et électroniques.



**Figure.III.1** : Organigramme de la synthèse des nanopoudres de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

## III.2 Caractérisation

La caractérisation des échantillons élaborés est réalisée systématiquement par diffraction des rayons X (DRX). Celle-ci nous permet de caractériser, de contrôler la structure (identification des phases, détermination de paramètre de maille et de taille des cristallites). Une fois la phase identifiée, nous avons réalisé des observations au microscope électronique à transmission (MET) qui nous a permis d'étudier la morphologie, la composition chimique (Energy Dispersive Spectrometry : EDS), la distribution et la taille des particules. La microscopie électronique à haute résolution nous a permis d'observer les particules à l'échelle atomique et de repérer les plans cristallographiques de surface.

### III.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X

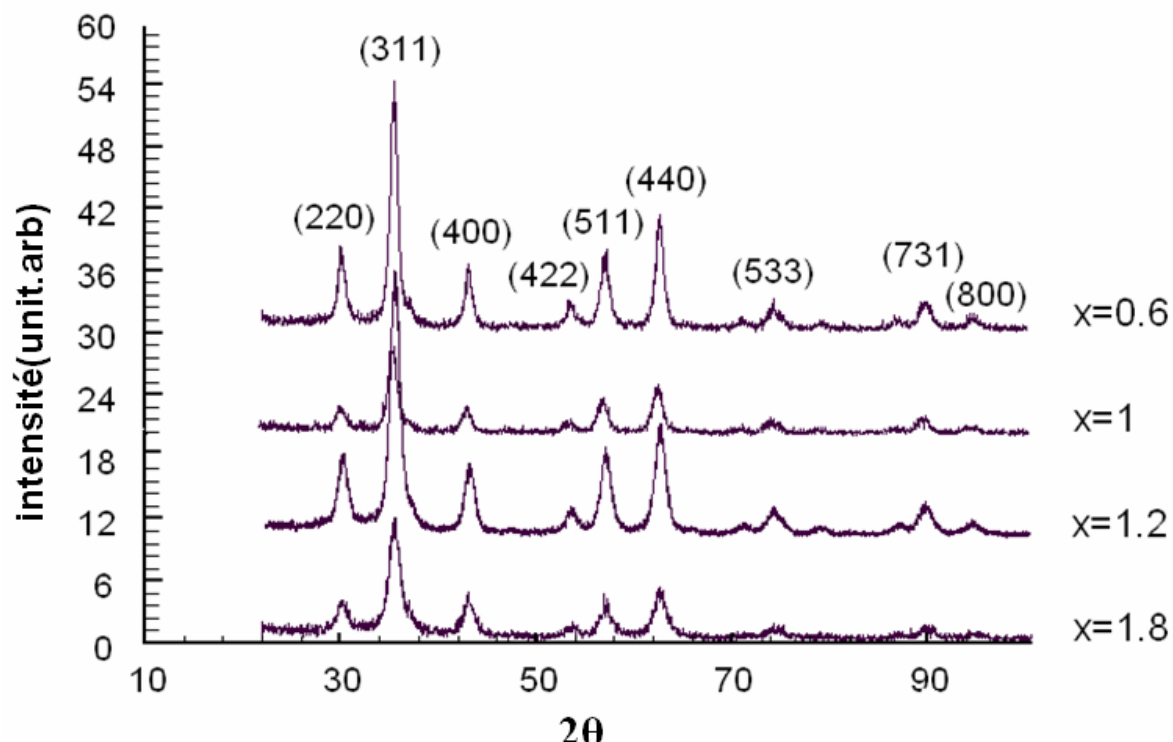
L'étude par DRX a été réalisée dans un domaine angulaire s'étalant de 15 à 115° en mode  $\theta$ -2 $\theta$  avec un temps de comptage de 20 secondes par pas et un pas de 0,04°. L'échantillon est soumis à une rotation dans son plan de 15 tours par minute.

Les diagrammes expérimentaux sont simulés avec le logiciel Powdercell <sup>[39]</sup> qui est un logiciel de simulation global du diagramme. Il permet de simuler le fond continu, le zéro (déplacement), la forme des pics (pseudo-Voigt), et d'en déduire le paramètre de maille, ainsi que l'occupation des sites. Par contre, il ne tient pas compte de la fonction de résolution instrumentale du diffractomètre. Toutefois, cette fonction n'est pas importante dans le cas des diagrammes RX des nanopoudres. En effet, la largeur des pics est telle que la part instrumentale est négligeable.

Les diffractogrammes obtenus, pour la série d'échantillons avec les valeurs de  $x$  ;  $x=0.6, 1, 1.2, 1.8$ , pour une quantité de précurseur égale à 5g sont présentés sur la figure **III.2**. En analysant les diagrammes obtenus, on remarque la présence de plusieurs raies bien définies, ce qui prouve que les échantillons sont bien cristallisés. L'identification de phase de ces échantillons se fait en comparant les données expérimentales à des données de référence que constituent les fichiers JCPDS (Joint Committee For Powder Diffraction Standards). Cette étude montre que les raies de diffraction de Bragg sont celles caractéristiques de la phase de ferrite de cobalt conformément au fichier standards JCPDS (n°22-1086) pour tous les échantillons.



On observe uniquement l'existence des principaux pics de la structure spinelle de ferrite de cobalt, il n'y a donc pas de phases parasites détectables.



**Figure. III.2 :** Diagrammes de diffraction de rayons X des échantillons de nanopoudres  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

### III.2.1.1 Affinement de structure de nanopoudres de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

Les diagrammes RX ont été simulés en utilisant le logiciel « Powdercell ». Les affinements sont réalisés à l'aide de calculs successifs et il importe de pouvoir juger à tout instant de la qualité de l'affinement. Nous avons utilisé un facteur appelé GofF (goodness of fit), qui est donné par la relation suivante :

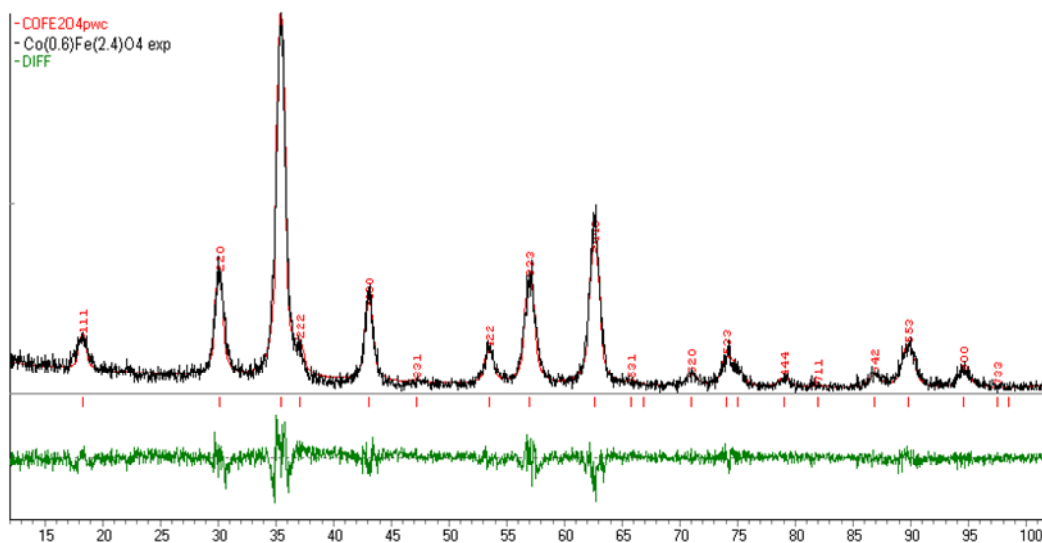
$$\text{GofF} = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad \text{III.1}$$

Avec :  $R_{wp}$  (weighted residual error) est un facteur de qualité qui dépend directement de l'intensité mesurée et donc du temps de pause choisi lors de la réalisation de l'étude,

$R_{exp}$  (expected error), basé sur la statistique de comptage, est une estimation de la valeur minimale que peut prendre  $R_{wp}$ . Idéalement  $\text{GofF} = 1$ .

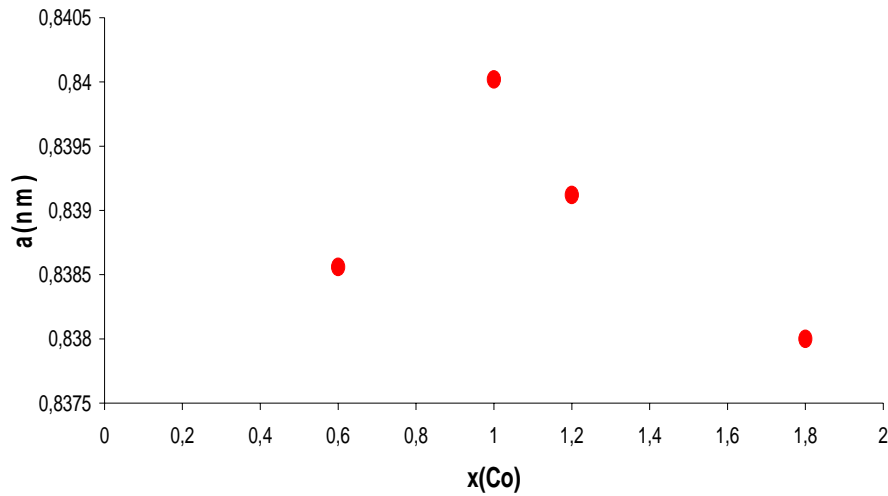
Le facteur « goodness of fit » permet de juger l'influence de l'introduction de nouvelles variables dans l'affinement. Un changement de profil de raie ou l'introduction d'une raie supplémentaire dans la zone de simulation conduit à une modification du nombre de paramètres affinés. Dans notre travail, nous avons calculé le facteur GofF pour tous les diagrammes affinés de tous les échantillons, il est égal à 1.2. Les positions atomiques ont été fixées ; en effet la qualité expérimentale des diagrammes ne nous a pas permis de les affiner. Cela est lié au temps de comptage, à l'intensité de la source de RX et à la grande largeur des pics.

Un exemple de résultat de l'affinement pour l'échantillon  $x=0.6$  est présenté dans la figure **III.3**, l'affinement du profil du diagramme de diffraction de rayon X montre un très bon accord entre les positions des réflexions de Bragg observées et calculées. Sur le diagramme de diffraction de rayon X présenté sur la figure **III.3**, on peut constater le diagramme observé (en noir), calculé (en rouge) et leur différence (en vert), les petites barres verticales (en rouge) marquent l'emplacement des réflexions de Bragg calculées.



**Figure.III.3 : Affinement des raies (fonction théorique de type pseudo-Voigt) de diffraction pour l'échantillon  $x=0.6$  à l'aide du logiciel Powdercell**

La figure **III.4** présente l'évolution de ces paramètres de maille des ferrites de cobalt avec la quantité de cobalt. Ce paramètre varie en fonction de  $x$ , la valeur maximum est atteinte pour  $x=1$  ( $a=0.8400$  nm) et la valeur minimale pour  $x=1.8$  ( $a=0.8382$  nm).



**Figure.III.4 : Evolution de paramètre de maille en fonction de x (Co)**

Cette variation du paramètre de maille de ferrites de cobalt pour  $x < 1$  et  $x > 1$  a été signalée par Lee et al. <sup>[40]</sup> dans une étude récente, et expliquée par la variation de la répartition des ions  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  sur les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B). Rappelons que pour la magnétite pure à structure spinelle inverse, tous les sites tétraédriques A sont occupés par  $\text{Fe}^{3+}$  alors que les sites octaédriques B sont occupés par  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  avec des proportions égales. Au contraire pour  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , les sites octaédriques (B) sont occupés par  $\text{Co}^{3+}$  et les sites tétraédriques (A) par  $\text{Co}^{2+}$  (spinelle normale).

Ainsi, la détermination de la répartition précise des différents cations en ferrites de cobalt a provoqué une littérature riche, dont <sup>[41, 42, 43,44]</sup>. La variation du paramètre de maille  $a$  avec  $x$  pour nos échantillons peut s'expliquer de la façon suivante. Pour de faibles quantités en cobalt, les cations  $\text{Co}^{2+}$  remplacent  $\text{Fe}^{2+}$  dans les sites octaédriques (B) et  $\text{Fe}^{3+}$  dans les sites tétraédriques (A), ce qui mène à une augmentation du paramètre de maille avec l'augmentation de  $x$ . La diminution du paramètre de maille quand  $x$  varie entre 1 et 3 est expliquée par une substitution croissante de  $\text{Fe}^{3+}$  par  $\text{Co}^{3+}$  dans les sites octaédriques.

### III.2.1.2 Détermination de la taille moyenne des cristallites

L'information sur la taille moyenne des cristallites est contenue dans l'élargissement des pics de diffraction RX. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de déterminer la taille moyenne des cristallites, une première estimation de la taille moyenne des cristallites peut

être obtenue par la formule de Scherrer  $D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$ , avec  $\beta$  la largeur intégrale d'un pic,  $\lambda$  la longueur d'onde et  $\theta$  l'angle de Bragg. Mais la relation de Scherrer ne tient pas compte des déformations locales qui peuvent influencer la forme des pics. Dans notre cas, nous avons appliqué la méthode de Halder-Wagner-Langford pour tenir compte de la distorsion de la maille cristalline.

### **Méthode de Halder-Wagner-Langford**

Une analyse des profils de raies de diffraction par une fonction pseudo-Voigt <sup>[45]</sup>, en utilisant la méthode Halder-Wagner-Langford <sup>[46, 47]</sup> permet la détermination d'une part la taille moyenne des cristallites et d'autre part la microdistorsion du réseau. Cette méthode s'applique dans le cas de profils de raies pseudo-Voigt (combinaison linéaire d'une fonction de Gauss et d'une fonction de Lorentz), on attribue la partie lorentzienne de la pseudo-Voigt à la taille des cristallites et la partie gaussienne aux microdistorsions. Dans ce cas, la largeur intégrale est donnée par :

$$\beta^2 = \beta_L^2 + \beta_G^2 \quad \text{III.2}$$

Où  $\beta_L$  et  $\beta_G$  sont ses largeurs intégrales lorentzienne et gaussienne

-  $\beta_L = 1/D$ , avec  $D$  est la taille apparente des cristallites perpendiculairement à la famille de plan (hkl).

-  $\beta_G = \varepsilon (d^*/2)$ , avec  $\varepsilon$  est un facteur dépendant du taux moyen apparent de microdistorsion du réseau dans la direction perpendiculaire à la famille de plans (hkl).

La relation de H-W-L s'écrit :

$$(\beta^*/d^*)^2 = 1/D (\beta^*/d^{*2}) + (\varepsilon/2)^2, \quad \text{III.3}$$

avec  $\beta^* = (\beta \cos \theta / \lambda)$ ,  $d^* = (2 \sin \theta / \lambda)$ ,

$$\left\{ \begin{array}{l} \beta \text{ représente la largeur intégrale des réflexions des échantillons} \\ \theta \text{ angle de Bragg,} \\ \lambda \text{ longueur d'onde du rayonnement X.} \end{array} \right.$$

En traçant  $(\beta^*/d^*)^2$  en fonction de  $(\beta^*/d^{*2})$ , on obtient le diagramme de Halder-Wagner-Langford : la pente fournit la valeur de la taille moyenne  $1/D$  des domaines cohérents de diffraction, l'ordonnée à l'origine donne la valeur moyenne de microdistorsion  $\varepsilon$  de la maille cristalline.

L'incertitude sur la valeur moyenne de la taille des grains obtenue par diffraction de rayons X par cette méthode est difficile à quantifier. Cette incertitude est principalement liée à l'erreur que l'on fait sur la détermination de la largeur des pics de diffraction, qui va dépendre des paramètres d'acquisition (temps de comptage et pas en °), de la qualité de l'affinement des pics de diffraction, et de l'erreur liée à la régression linéaire que constitue le diagramme HWL. De plus, on présuppose des particules de forme sphérique de taille identique, alors que l'on a généralement une distribution en taille des grains et des grains de forme irrégulière. L'erreur est donc minimisée lorsqu'on a effectivement des particules sphériques avec une distribution en taille étroite.

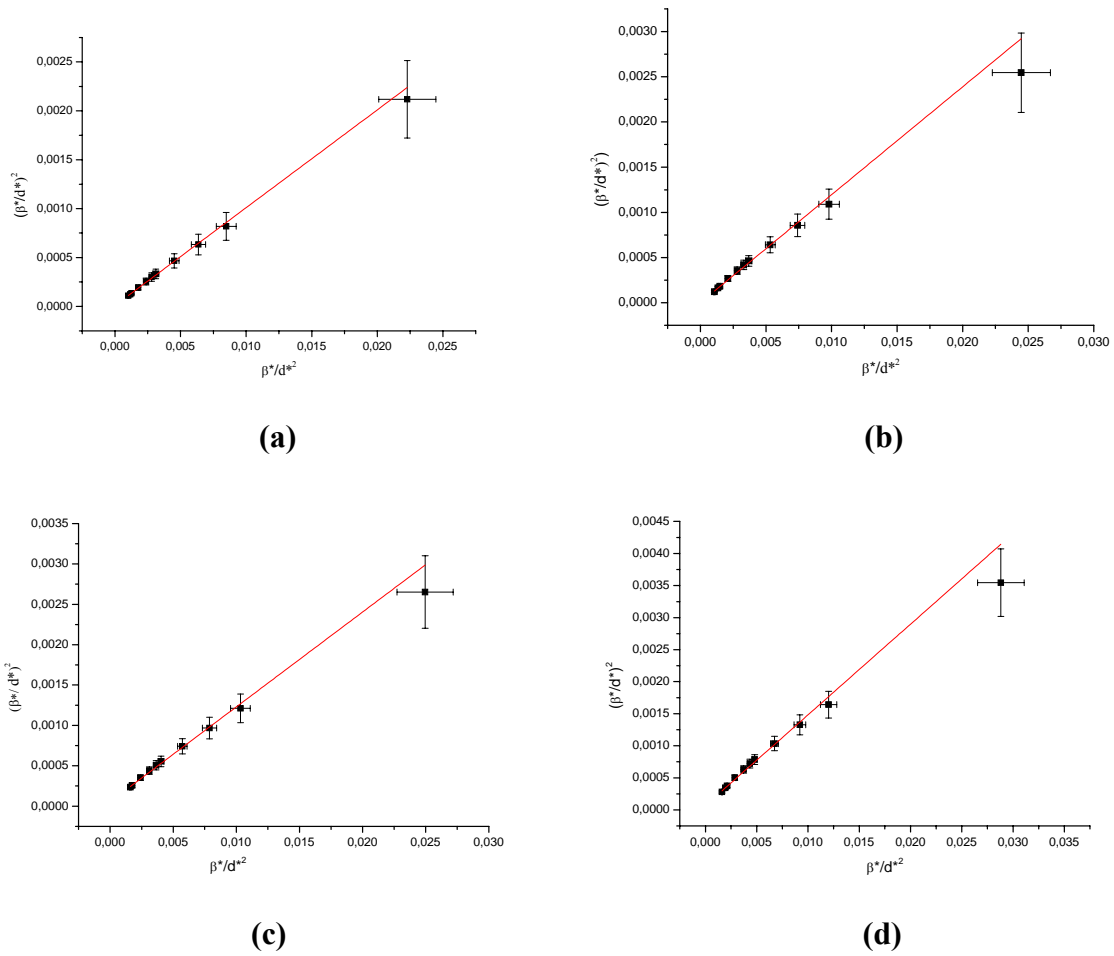
En estimant de façon arbitraire l'erreur sur les largeurs de pics, on peut déterminer l'erreur liée à la régression linéaire dans le diagramme HWL. Les barres d'erreur dans la figure III.5 ont été obtenues en prenant comme erreur sur l'angle de Bragg  $0.04^\circ$ , ce qui est le pas d'acquisition des diagrammes de rayons X et comme erreur sur la largeur des pics  $0.08^\circ$ , soit deux fois le pas d'acquisition. On obtient alors des tailles de grains à  $\pm 0.36$  nm près.

La figure. III.5 présente la fonction d'H-W-L tracée pour chaque échantillon  $Co_xFe_{3-x}O_4$ . La courbe obtenue est une droite dont la pente permet d'accéder à la taille du domaine cohérent et l'ordonnée à l'origine au taux de distorsion. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau III.1.

Nous constatons que la valeur de taille moyenne diminue lorsque la quantité de cobalt x augmente ( $D=8.5$ nm pour  $x=1.8$ ,  $D=10.5$ nm pour  $x=0.6$ ) alors que la déformation cristallographique augmente avec le taux de cobalt. Ainsi les nanoparticules les plus petites sont aussi celles qui présentent le plus de distorsions cristallographique pour le plus fort taux de cobalt.

X	Taille moyenne (nm) $D_{DRX}$	Déformation de maille $\epsilon$	Paramètre de maille a (nm)
0.6	10.5	0.011	0.8385
1	10	0.018	0.8400
1.2	10	0.020	0.8394
1.8	8.5	0.028	0.8382

**Tableau III.1 : Taille moyenne  $D_{DRX}$  des cristallites, déformation de maille  $\epsilon$  déterminées pour chaque échantillons de  $Co_xFe_{3-x}O_4$  par la méthode H-W-L, ainsi que les paramètres de maille.**

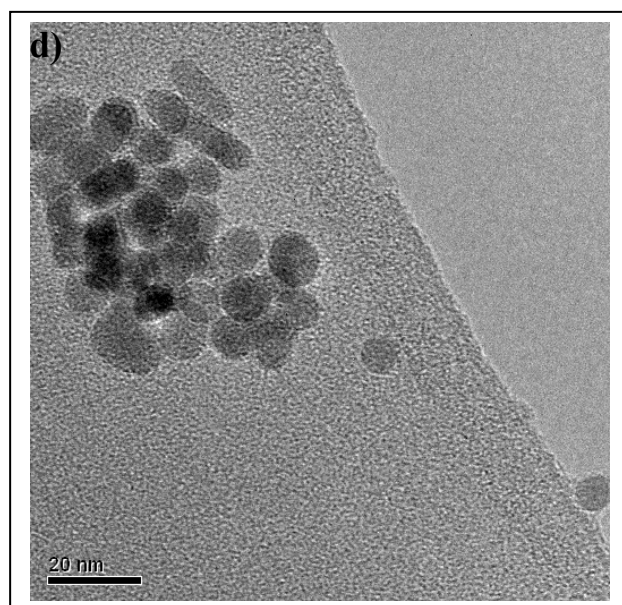
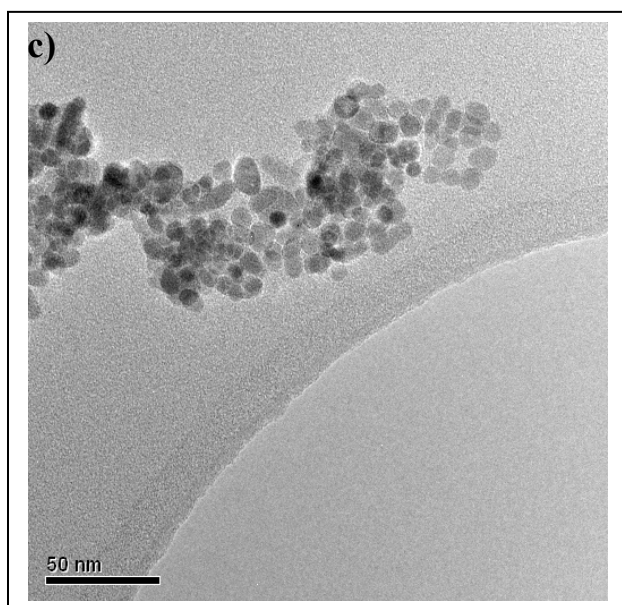
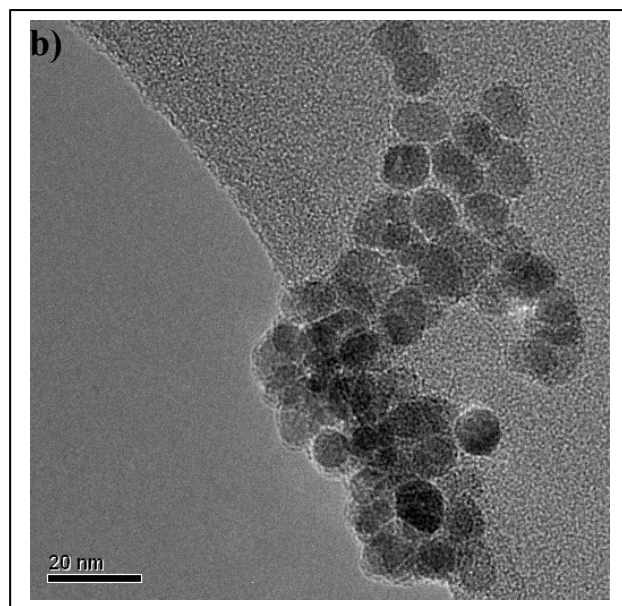
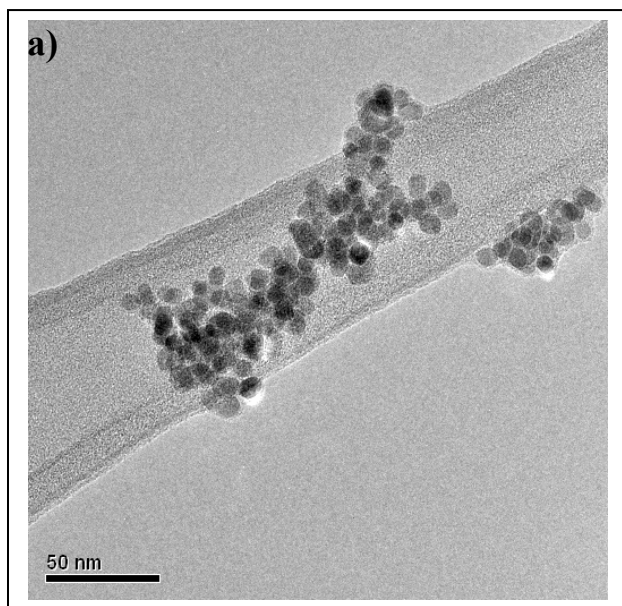


**Figure.III.5.** Représentation graphique de la relation Halder-Wagner-Langford pour tous les échantillons  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (a( $x=0.6$ ) ; b( $x=1$ ) ; c( $x=1.2$ ) ; d( $x=1.8$ ))

### III.2.2 Caractérisation par microscopie électronique en transmission (MET)

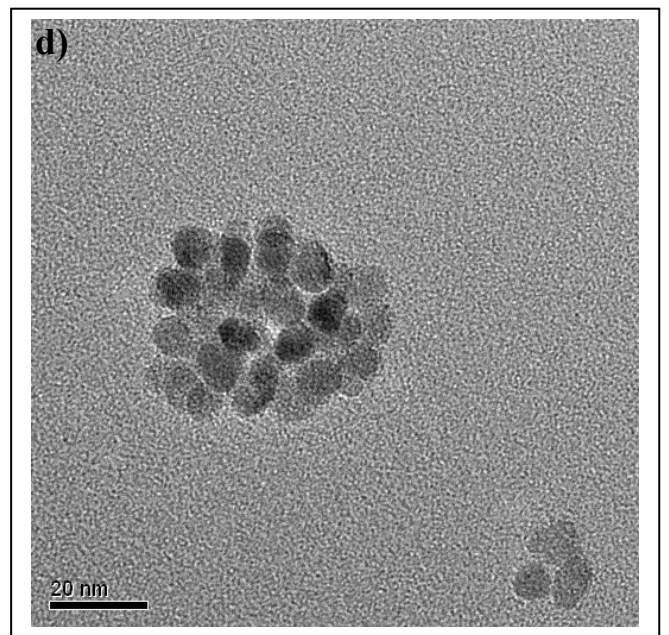
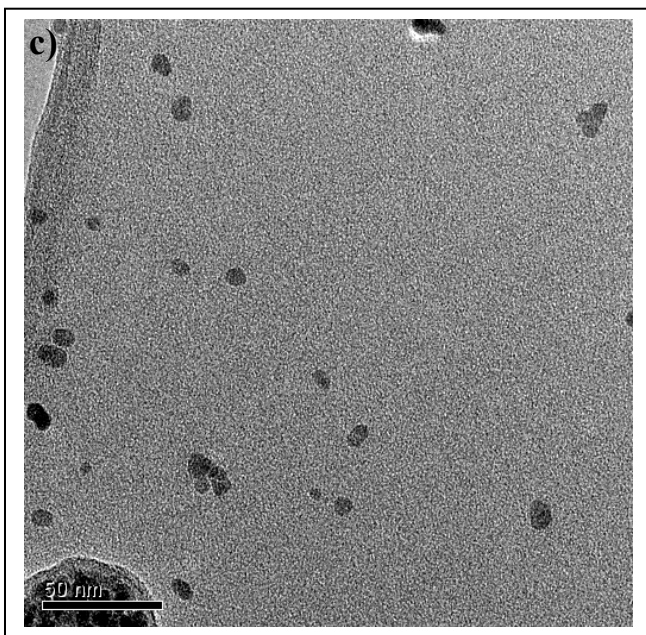
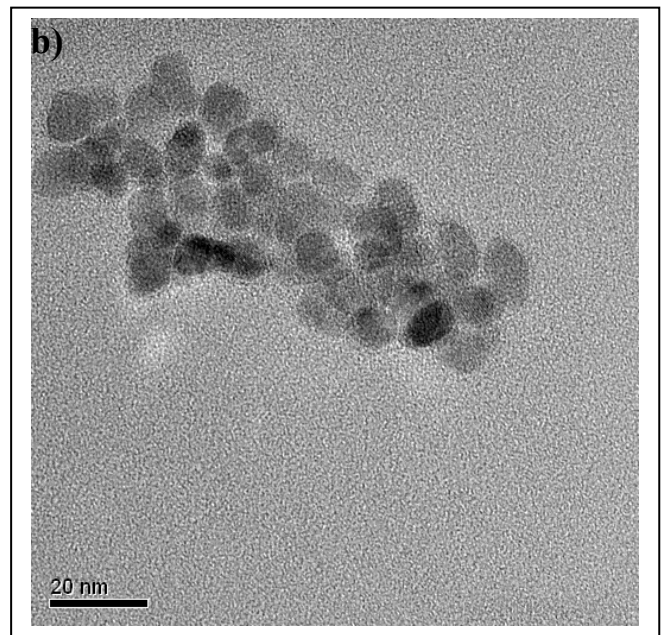
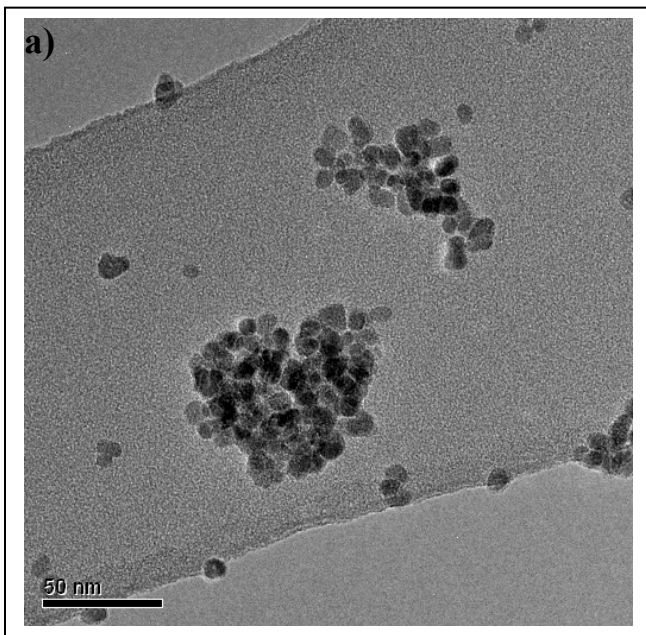
Les poudres ont été caractérisées par microscopie électronique à transmission, du point de vue de la taille des particules, de la morphologie, de la composition chimique pour différentes compositions des ferrites de cobalt  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  et pour différentes quantités de précurseurs. Les figures III.6, 7, 8, 9, montrent à 2 grossissements différents, la répartition des nanoparticules ainsi que leurs morphologies. On constate que quelque soit la quantité du précurseur, les particules sont bien dispersées. Les particules sont plutôt sphériques pour  $x=0.6$  et  $x=1$  et  $x=1.2$  alors que pour  $x=1.8$ , les formes sont très irrégulières.





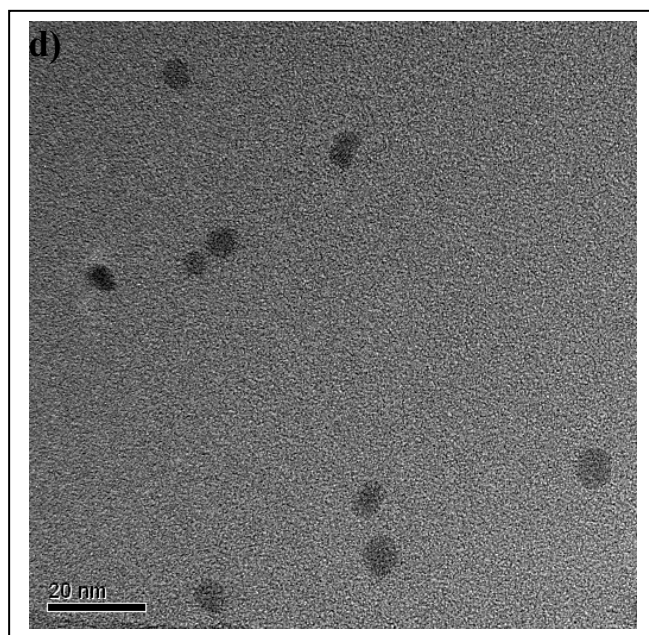
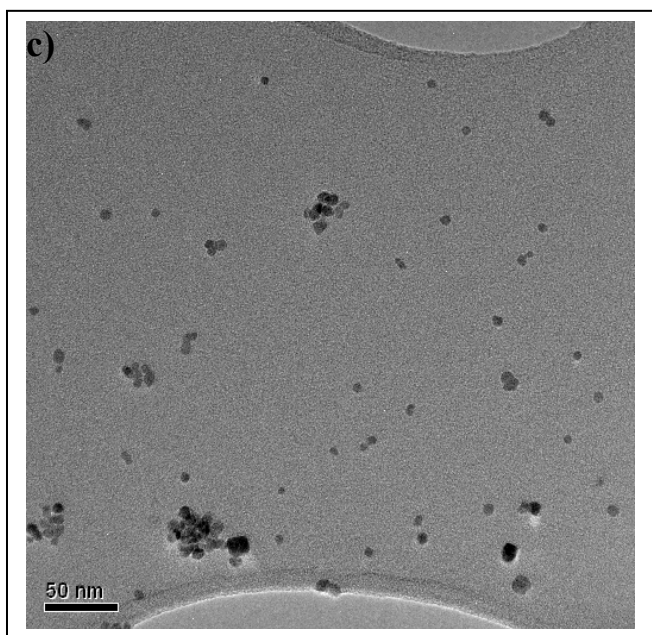
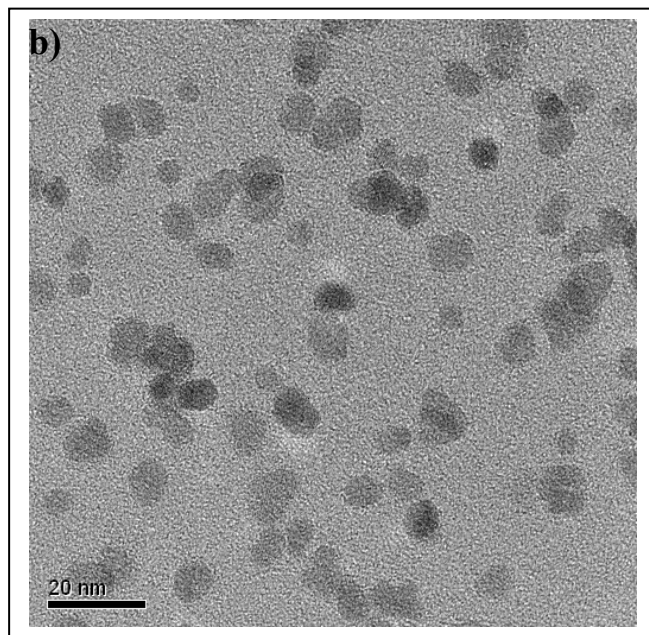
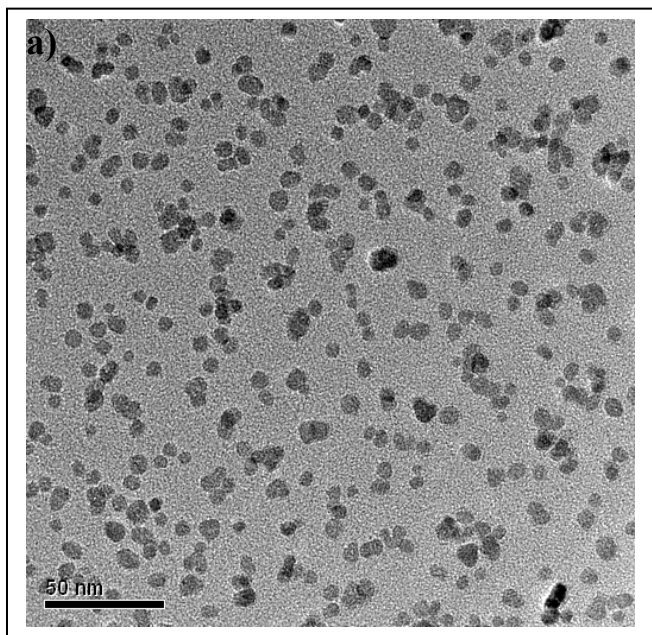
**Figure.III.6 :** Images TEM des échantillons  $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ , pour une quantité de précurseur 1g (a, b) ; pour une quantité de précurseur 5g (c, d)





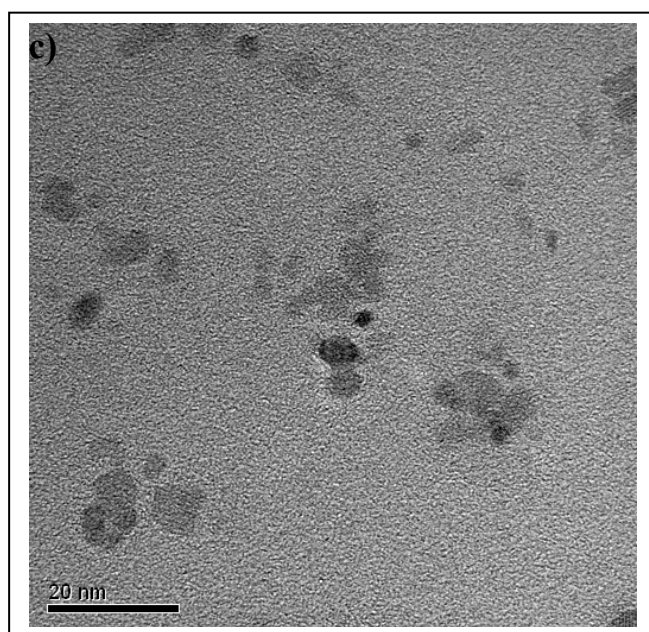
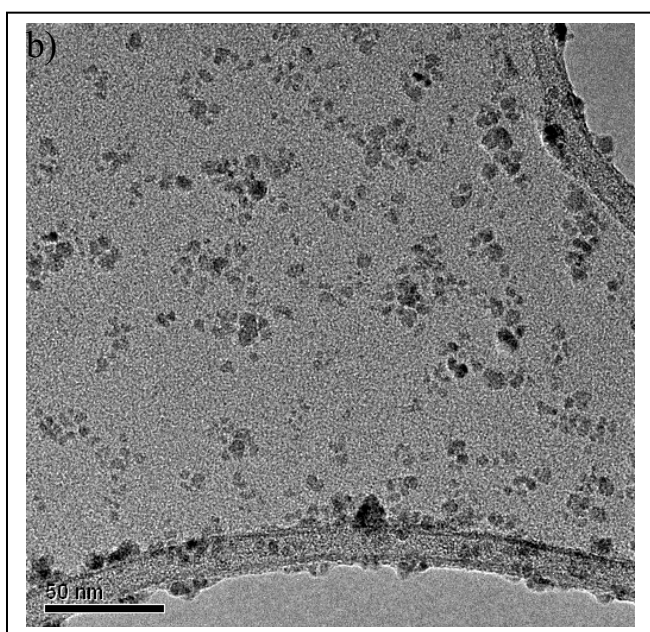
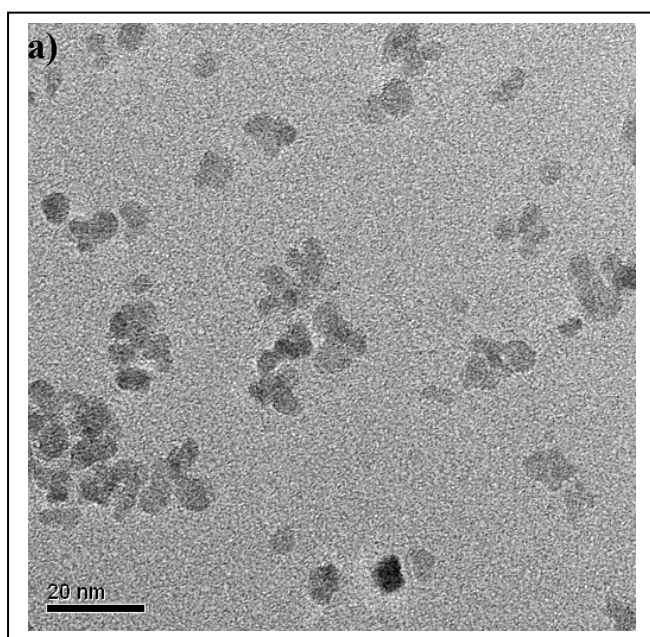
**Figure.III.7 :** images TEM des échantillons  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , pour une quantité de précurseur 1g (a, b) ; pour une quantité de précurseur 5g (c, d)





**Figure.III.8** : images TEM des échantillons  $\text{Co}_{1.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ , pour une quantité de précurseur 1g (a, b), pour une quantité de précurseur 5g(c, d)





**Figure.III.9 :** Images TEM des échantillons  $\text{Co}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$ , pour une quantité de précurseur 1g (a) ; pour une quantité de précurseur 5g (b, c)

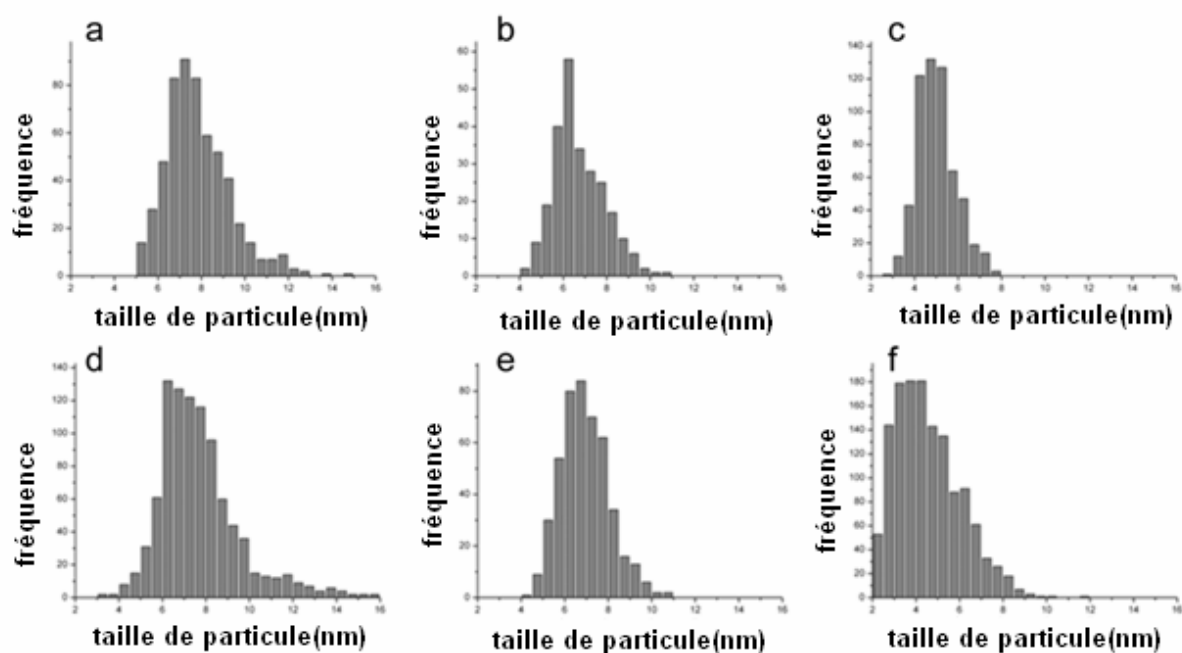
Les études statistiques de distribution des tailles des cristallites ont été réalisées à partir de plus que trente images prises sur différentes zones d'observation pour chaque échantillon et plus que 500 particules ont été mesurées. Pour les mesures de taille des particules, elles ont été effectuées sur des clichés pris systématiquement à 145000. Les mesures des tailles des particules ont été effectuées avec une erreur de 0.5 nanomètre.

La distribution de taille des particules est montrée dans les figures **III.10** et **III.11**. La distribution de taille des particules est légèrement influencée par la quantité initiale de précurseurs. On note en effet une large distribution de taille pour la quantité de précurseurs la plus élevée, qui est due à la présence des particules avec des tailles environ 12-16 nm.

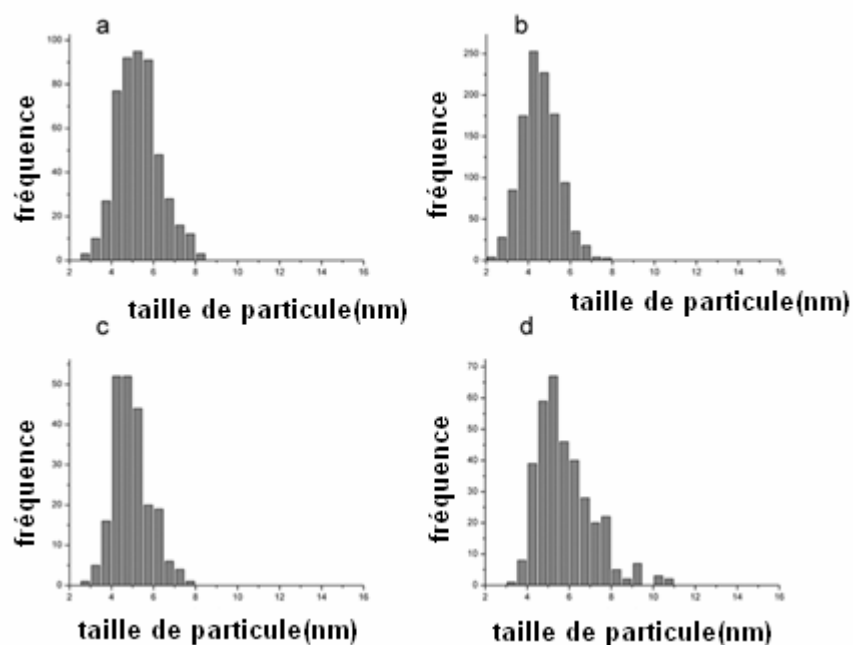
Les images à haute résolution ont montré que les plus grandes particules sont produites par un phénomène de coalescence pour les poudres élaborées avec mp=5g (Fig.**III.12**) (la flèche indique le joint de grain entre les deux particules). Ceci s'explique simplement par une plus grande proximité dans la suspension des germes de nanoparticules (effet de confinement). Le tableau **III.2** récapitule les résultats concernant la taille moyenne et l'écart type. La taille moyenne des nanoparticules diminue légèrement avec l'augmentation de la quantité de cobalt  $x$  dans  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  et la plus petite taille est obtenue pour la quantité la plus élevée de cobalt ( $x=1.8$ ) (4nm) ce qui est en bon accord avec la littérature <sup>[48]</sup>.

Nous avons utilisé la microscopie électronique à haute résolution qui permet d'obtenir des informations à l'échelle nanométrique. Le mode image permet d'étudier plus précisément la forme des grains et d'obtenir des informations sur la structure cristallographique. La quantité relative de cobalt et de fer influence sur la morphologie des particules. L'image réalisée par microscopie électronique à haute résolution (Fig. **III.13.a**) montre que pour les échantillons étudiés ( $x=0.6$ ), les cristallites prennent la forme sphérique homogène, de taille de l'ordre de 7.5nm, mais on constate clairement que les particules pour  $x=1$  présentent des facettes (Fig.**III.13.b**), tandis que pour les nanopoudres de composition près de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , la forme des cristallites est très irrégulière (Fig.**III.13.c**).

Concernant la structure cristallographique des nanoparticules, selon la composition, le transformée de Fourier indexée dans une maille cubique à faces centrées est typique d'une poudre correctement cristallisée dans la phase spinelle et confirme bien l'obtention de la phase unique de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , chaque particule est monocristalline Fig. **III.13**



**Figure.III.10 :** Histogrammes de la taille moyenne D des particules pour une quantité de précurseur 1g;  $x=0.6$ (a),  $x=1$ (b),  $x=1.8$ (c); pour une quantité de précurseur 5g;  $x=0.6$ (d),  $x=1$ (e),  $x=1.8$ (f)



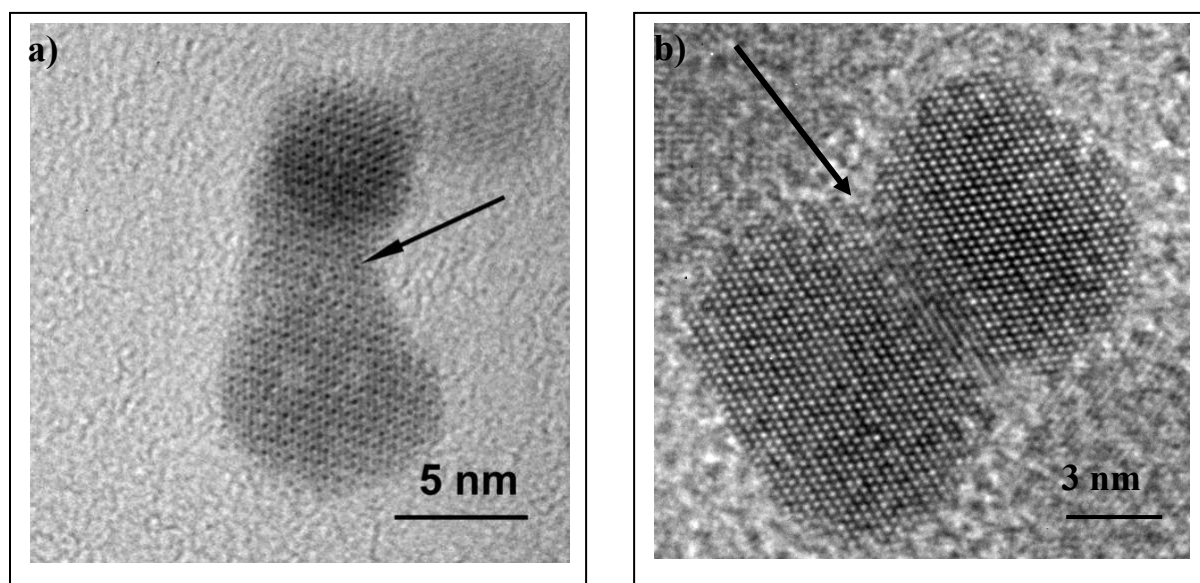
**Figure.III.11 :** Histogrammes de la taille moyenne D des particules pour  $x=1.2$  pour une quantité de précurseur ; 0.1g (a); 0.5g (b) ; 1g (c) ; 5g (d)

(x ; m <sub>p</sub> )	Taille moyenne des particules (nm)	Ecart type $\sigma$ (nm)
(0.6 ; 1g)	7.5	1.5
(0.6 ; 5g)	7	2
(1 ; 1g)	7	1
(1 ; 5g)	6.5	1
(1.2 ; 1g)	5	1
(1.2 ; 5g)	5.5	1
(1.8 ; 1g)	5	1
(1.8 ; 5g)	4	1.5

**Tableau III.2 :** Taille moyenne et écart type pour une distribution gaussienne, pour tous les échantillons obtenus par TEM

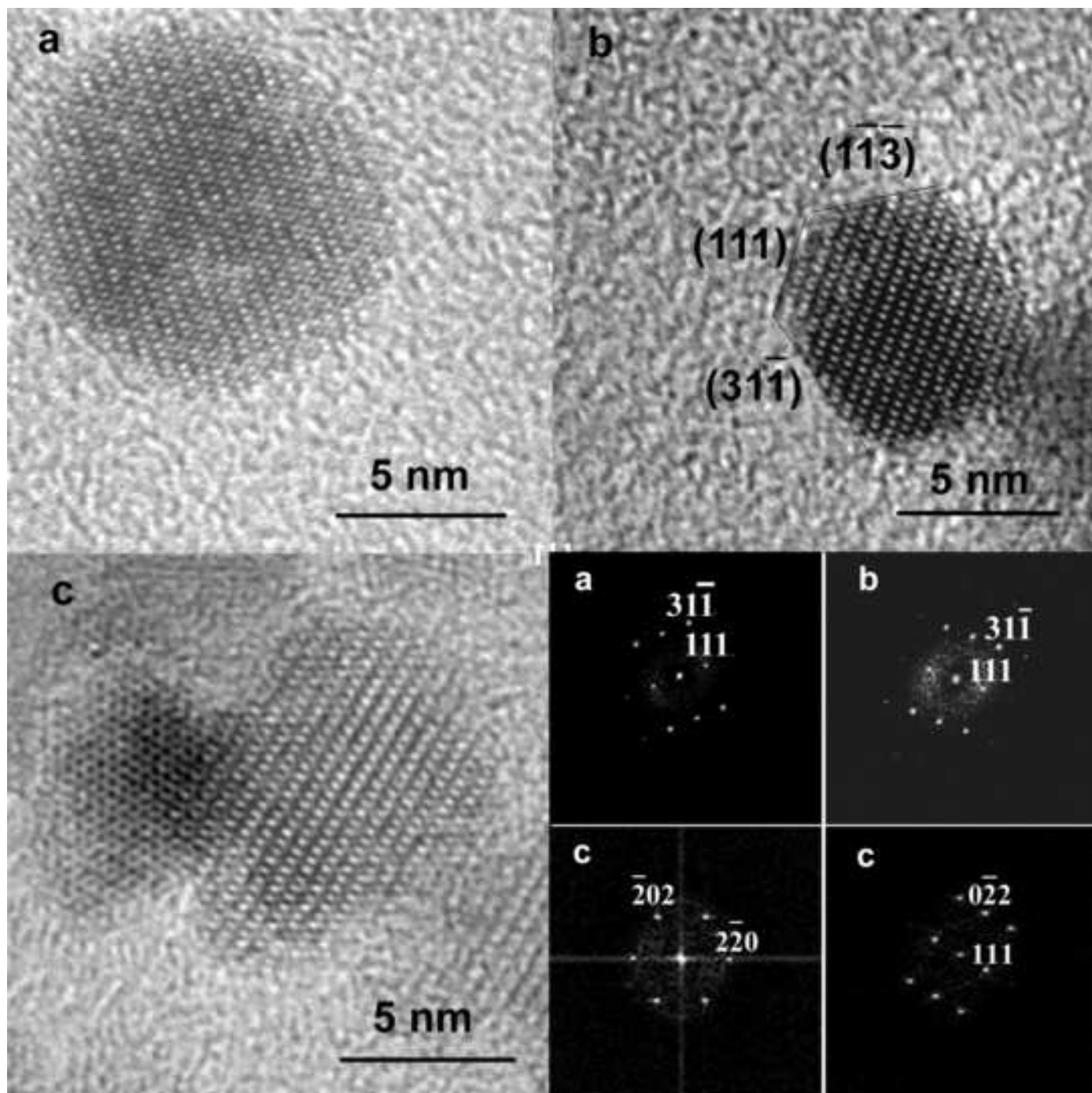
(x ; m <sub>p</sub> )	Taille moyenne des particules (nm)	Ecart type $\sigma$ (nm)
(0.6; 5g)	7.2	0.05
(1 ; 5g)	6.8	0.02
(1.2 ; 5g)	5.4	0.07
(1.8; 5g)	4.3	0.05

**Tableau III.3 :** Taille moyenne et écart type pour une distribution log-normal, , pour tous les échantillons obtenus par TEM



**Figure.III.12 :** Image de HREM de particules ;(a)  $\text{Co}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$  orientée avec un axe de zone [110], (b)  $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$  orientée avec un axe de zone [110] résultant de phénomène de coalescence de deux particules





**Figure.III.13** : Image HREM des nanoparticules ; a) forme sphérique des nanoparticules de  $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$  orientée  $[1\bar{2}1]$  (voir FFT a) ; b) nanoparticule  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  orientée  $[1\bar{2}1]$  (voir FFT b) ; c) deux nanoparticules  $\text{Co}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$  avec des formes irrégulières orientées  $[111]$  et  $[2\bar{2}1]$  (voir FFT c).

### **Analyse EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)**

Une série d'analyse EDS a été entreprise dans le but de déterminer la composition chimique des échantillons. Cette série a été réalisée sur plusieurs zones caractéristiques de l'échantillon et selon 2 modes d'analyse : le mode microprobe et le mode nanoprobe.

Les résultats de l'analyse chimique montrent que seules les émissions caractéristiques des éléments Fe et Co existent, aucune trace d'impureté ( $Z > 11$ ) n'a été détecté.

➤ En mode microprobe, plus de 10 particules ont été analysées ensemble. Les résultats sont récapitulés dans le tableau **III.4**. Les compositions mesurées sont en accord avec la composition nominale de l'échantillon, sauf pour la poudre avec la composition chimique  $x=1.8$  (mp=1g). L'écart type est faible, dans les limites de l'erreur expérimentale des analyses d'EDS, généralement estimée à 1-2 at %, ceci indique une composition homogène des poudres.

<b>(x ; mp) nominal</b>	<b>x moyen mesuré</b>	<b><math>\Sigma</math> (écart type)</b>
(0.6 ; 1g)	0.58	0.02
(0.6 ; 5g)	0.56	0.02
(1 ; 1g)	0.95	0.03
(1 ; 5g)	0.99	0.01
(1.2 ; 1g)	1.18	0.02
(1.2 ; 5g)	1.16	0.03
(1.8 ; 1g)	1.61	0.02
(1.8 ; 5g)	1.76	0.04

**Tableau III.4 : Composition moyenne avec déviation standards pour tous les échantillons obtenus par l'analyse EDS**

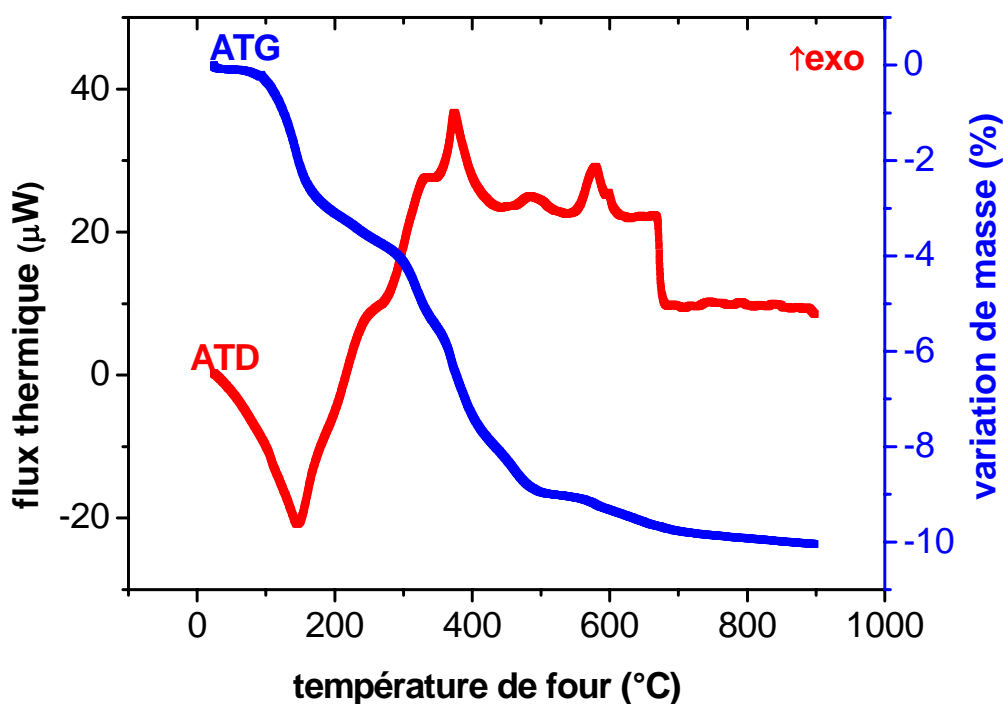
➤ En mode nanoprobe, on a fait des analyses sur des particules seules, avec une taille de sonde de 7 nm. Les 2 modes ont mené à la même composition moyenne pour les différentes poudres, mais avec une dispersion plus élevée des résultats de nanoprobe pour la poudre avec la quantité de cobalt autour de  $x=1.8$ . Dans ce cas, nous pouvons observer des fluctuations de composition de  $x=1.6$  à  $x=1.8$ .

Rappelons que la magnétite a une structure spinelle inverse et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a une structure spinelle normal. Avec l'augmentation de  $x$ , les ferrites de cobalt  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  changent de la structure spinelle inverse à la structure spinelle normale <sup>[49]</sup>.

Autour de  $x=2$  une décomposition spinodale pour les ferrites de cobalt recuits à température élevées a été mis en évidence [41,50], avec des fluctuations de compositions de  $x=1.1$  à  $2.7$ . La caractérisation de HREM des nanoparticules, ajoutée aux analyses d'EDS a prouvé que cette décomposition n'existe pas dans nos échantillons. Néanmoins, une faible fluctuation de composition existe pour  $x=1.8$ .

### III.2.3 Etude Thermique par ATD-TG

L'analyse thermogravimétrique ATG, couplée à l'analyse thermique différentielle ATD, permet d'étudier la stabilité en température des nanopoudres de ferrites de cobalt, ainsi que de vérifier leur pureté chimique. Fig.III.14, 15, 16,17 correspondent aux courbes ATD-TG obtenues sur les différents échantillons, lors de la montée en température ( $10^\circ \text{C/min}$ ).



**Figure.III.14 :** Courbe ATD-TG pour l'échantillon  $x=0.6$



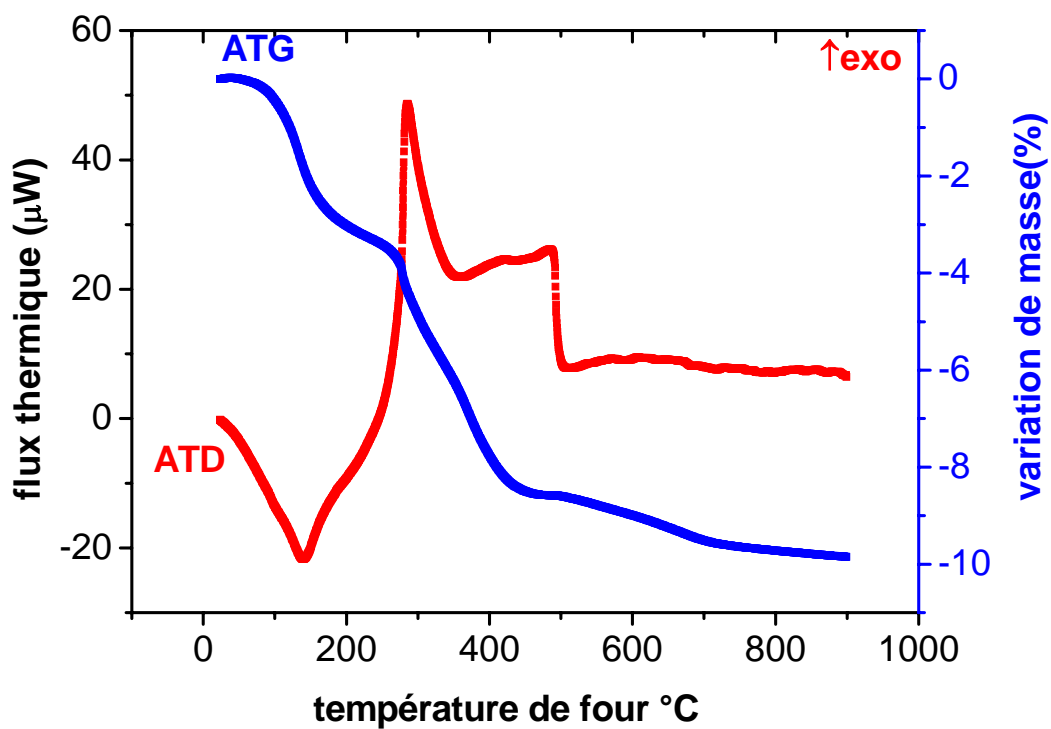


Figure.III.15 : Courbe ATD-TG pour l'échantillon x=1

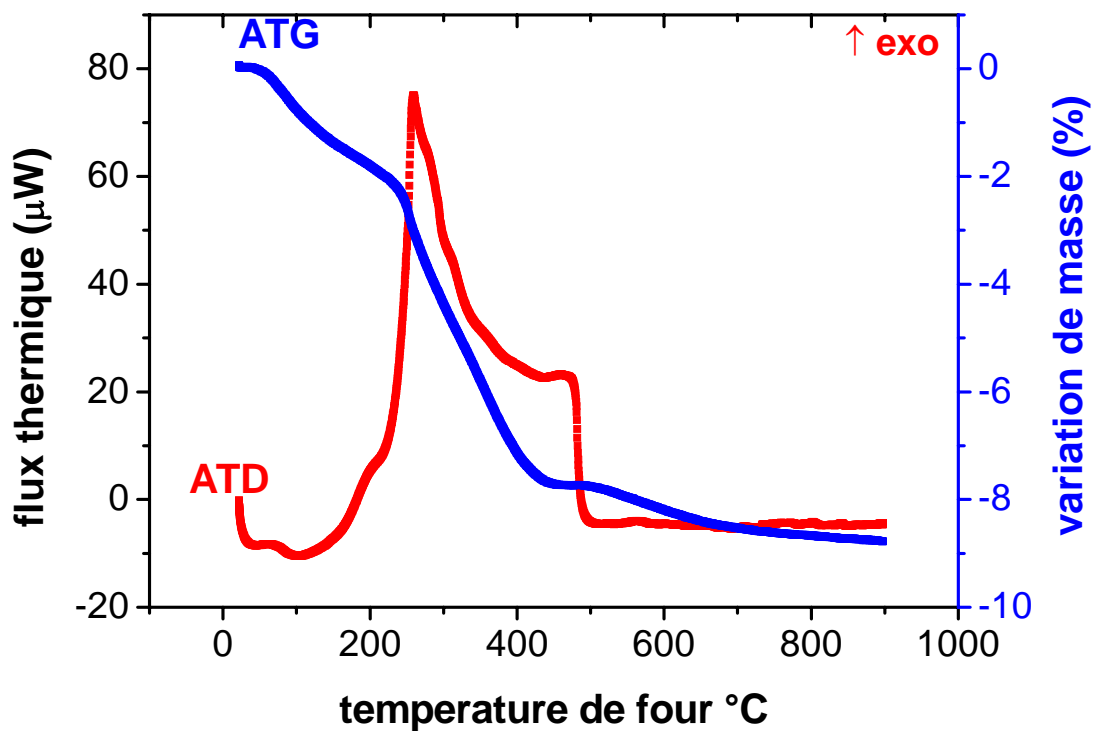
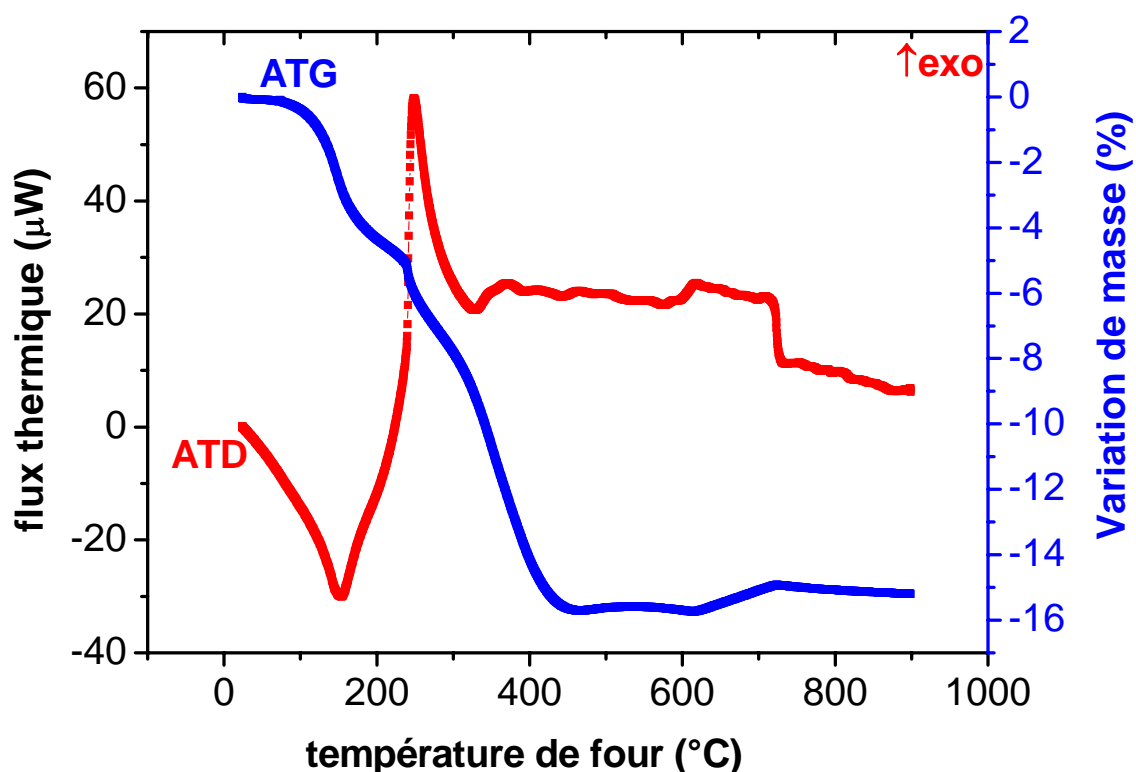


Figure.III.16 : Courbe ATD-TG pour l'échantillon x=1.2



**Figure.III.17 : Courbe ATD-TG pour l'échantillon x=1.8**

Pour les 4 échantillons, on observe une première perte de masse, associée à un pic endothermique, qui peut être attribuée à une perte d'eau. Plus précisément, on a une déshydratation des échantillons, suivie d'une perte de l'eau adsorbée en surface <sup>[51]</sup>. Le domaine de température correspondant à cette perte d'eau s'étend jusqu'à 270°-300°C. La perte de masse associée varie de 2 à 5% suivant les échantillons.

On observe une deuxième perte de masse, entre 300° et 420 °C pour x=1,1.2, 1.8, qui se prolonge jusqu'à 500 °C pour l'échantillon x=0.6. Cette perte de masse est associée cette fois à un fort pic exothermique et correspond à un phénomène de décarbonatation. En effet, s'il subsiste dans la poudre des éléments organiques, (résidus carbonés) dus aux précurseurs et aux solvants utilisés, ceux ci forment, sous air, du CO ou du CO<sub>2</sub> <sup>[52]</sup>. Cette deuxième perte de masse, qui varie de 5 à 10 % suivant les échantillons, indique qu'après rinçage, il reste une quantité importante de résidus carbonés dans les nanopoudres. Pour l'échantillon x=0.6, cette décarbonatation se produit en plusieurs étapes, ce qui indique la présence de différents types de résidus carbonés.

Les variations dans la courbe ATD à plus haute température sont caractéristiques des nanoparticules de ferrites de cobalt. Les figures 15 et 16 montrent pour  $x=1$  et  $x=1.2$  un seul évènement au delà de  $420^{\circ}\text{C}$ , une cassure endothermique à  $480\text{-}490^{\circ}\text{C}$ , caractéristique d'une transition du second ordre [53]. La température de Curie pour  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  est de  $520^{\circ}\text{C}$  [54] ; dans le cas de nanoparticules, la température de Curie peut être raisonnablement plus faible que cette valeur ; nous observons donc la transition magnétique haute température des nanoparticules.

Les courbes ATD sont plus complexes dans le cas de  $x=0.6$  et  $x=1.8$  ; elles peuvent néanmoins s'interpréter en utilisant les résultats obtenus lors de la caractérisation structurale des poudres après les mesures de spectroscopies d'impédance ; en effet, lors de ces mesures, les poudres ont été chauffées jusqu'à  $900^{\circ}\text{C}$ , puis refroidies ; elles reflètent donc l'évolution structurale en températures des nanopoudres. Les études par diffraction de rayons X des poudres de ferrites de cobalt  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  après SIE, couplées à une étude par microscopie électronique en transmission, ont montré que les nanoparticules, de structure spinelle, se décomposaient en plusieurs phases (voir paragraphe SIE). Plus précisément, nous avons montré que l'échantillon  $x=0.6$  se décomposait en  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , soit  $x=1$ , et une phase oxyde ne contenant que du fer,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Le pic exothermique qui s'étale de  $550^{\circ}\text{C}$  à  $625^{\circ}\text{C}$  est caractéristique d'une telle transformation avec cristallisation. La cassure dans la courbe ATD caractéristique d'une transition du second ordre intervient à  $660^{\circ}\text{C}$ , température qui correspond à la température de Curie de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [55]. En ce qui concerne  $x=1.8$ , on observe entre  $610^{\circ}\text{C}$  et  $720^{\circ}\text{C}$  un large plateau exothermique, qui montre une transformation de phase complexe ; les analyses EDS ont mis en évidence qu'après les mesures SIE, l'échantillon  $x=1.8$  était constitué de trois phases spinelle, la phase  $x=1.8$  (phase initiale), une phase spinelle riche en cobalt ( $x=2.3$ ) et d'une phase spinelle riche en fer ( $x=1$ ). Ce plateau exothermique peut donc être relié à cette décomposition partielle des nanograins. Ces phases ont toutes des températures de Curie inférieures à  $500^{\circ}\text{C}$  [56], ce qui explique que pour  $x=1.8$ , on n'observe pas de transitions magnétiques.

Quel que soit le taux de cobalt, les nanopoudres ne s'oxydent pas ; en effet, un phénomène d'oxydation se traduirait par une prise de masse des échantillons, prise de masse qui n'est pas observée. Nous pouvons déduire de cette étude par analyse thermique que les nanopoudres de ferrites de cobalt que nous avons élaborées sont stables en températures jusqu'à plus de  $550^{\circ}\text{C}$  (dépend de  $x$ ). Ces analyses thermiques ont aussi montré que des résidus carbonés sont présents dans la poudre, et qu'il faut recuire les poudres à  $250^{\circ}\text{C}$ - $300^{\circ}\text{C}$  pour s'en débarrasser.

### **III.3. Conclusion**

Dans ce chapitre, après la donnée d'un aperçu sur les différentes méthodes d'élaboration des nanoparticules de ferrites de cobalt, nous avons présenté la méthode dite « solvothermale » que nous avons développée pour la synthèse des nanopoudres de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  en faisant varier et la concentration en cobalt et la quantité de précurseur. Nous avons présenté, en détail, les résultats de l'étude structurale que nous avons menée sur ces différents échantillons qui cristallisent bien dans la structure spinelle.

## Références

- [1] Zhenfa Zi, Yuping Sun, Xuebin Zhu, Zhaorong Yang, Jianming Dai, Wenhai Song, *J.Magn.Magn.Mater*, **321**, 1251 (2009).
- [2] F.Bensebaa, F.Zavaliche, P.L'Ecuyer, R.W.Cochrane, T.Veres, *J.Colloid. Interf. Sci*, **277**, 104 (2004).
- [3] C.H.Chia, S.Zakaria, M.Yusoff, S.C.Goh, C.Y.Haw, Sh.Ahmadi, N.M.Huang, H.N.Lim, *Ceram. Int*, **36**, 605 (2010).
- [4] P.C.Morais, V.K.Garg, A.C.Oliveira, L.P.Silva, R.B.Azevedo, A.M.L.Silva, E.C.D.Lima, *J.Magn.Magn.Mater*, **225**, 37 (2001).
- [5] Yuqiu.Qu, Haibin Yang, Nan Yang, Yuzun Fan, Hongyang, Zhu, Guangtian Zou, *Mater. Lett*, **60**, 3548 (2006).
- [6] Jing Wang, Tong Deng, Yulong Lin, Caiqin Yang, Wenhong Zhan, *J.Alloy Compd*, **450**, 532 (2008).
- [7] Y.Chen, M.Ruan, Y.F.Jiang, S.G.Cheng, W.Li, *J.Alloy. Compd*, **493**, 36 (2010) .
- [8] Pham D.Thang, Guus Rijinders, Dave H.A.Blank, *J.Magn.Magn.Mater*, **295**, 251 (2005).
- [9] Jihye Gwak, André Ayral, Vincent Rouessac, Louis Cot, Jean-Claude Grenier, Jin-Ho Choy, *Micropor. Mesopor. Mater*, **36**, 177 (2003).
- [10] L.A.Garcia-Cerda, V.A.Torres-Garcia, J.A.Matutes-Aquino, O.E.Ayala-Valenzuela, *J.Alloy. Compd*, **369**, 148 (2004).
- [11] B.G.Toksha, Sagar E.Shirsath, S.M.Patange, K.M.Jadhav, *J.Solid. State. Commun*, **147**, 479 (2008).
- [12] M.K.Shobana, S.Sankar, *J.Magn.Magn.Mater*, **321**, 599 (2009).
- [13] Tal Meron, Yuri Rosenberg, Yossi Lereah, Gil Markovich, *J.Magn.Magn.Mater*, **292**, 11 (2005).
- [14] Sagrario M.Montemayor, L.A.Garcia-Cerda, J.R.Torres-Lubian, O.S.Rodriguez-Fernandez, *J.Sol-Gel Sci Techn*, **42**, 181 (2007).
- [15] E.Veena Gopalan, P.A.Joy, I.A.Al-Omari; D.Sakthi Kumar, Yasuhiko Yoshida, M.R.Anantharaman, *J.Alloy. Compd*, **485**, 711 (2009).
- [16] M.E.Mata-Zamora, H.Montiel, G.Alvarez, J.M.Saniger, R.Zamorano, R.Valenzuela, *J.Magn.Magn.Mater*, **316**, 532 (2007).
- [17] Lunhong Ai, Jing Jiang, *Curr. Appl. Phys*, **10**, 284 (2010).
- [18] N.M.Deraz, *J.Anal.Appl.Pyrol*, **88**, 103 (2010).

- [19] R.S.de Biasi, A.B.S.Figueiredo, A.A.R.Fernandes, C.Larica, J.Solid. State. Commun **144**, 15 (2007).
- [20] Adolfo Franco Junior, Emilia Celma de Oliveira Lima, Miguel A.Novak, Paulo R.Wells Jr, J.Magn.Magn.Mater, **308**, 198 (2007).
- [21] Shun Hua Xiao, Wei Fen Jiang, Long Yu Li, Xin Jian Li, Mater.Chem.Phys, **106**, 82 (2007).
- [22] Adolfo Franco Jr, Vivien Zapf, J.Magn.Magn.Mater, **320**, 709 (2008).
- [23] C.H.Yan, Z.G.Xu, F.X.Cheng, Z.M.Wang, L.D.Sun, C.S.Liao, J.T.Jia, J.Solid.State. Commun, **111**, 287 (1999).
- [24] R. Sani, A. Beitollahi, Y.V. Maksimov, I.P. Suzdalev, J. Mater. Sci, **42**, 2126 (2007).
- [25] Samaila Bawa Waje, Mansor Hashim, Wan Daud Wan Yusoff, ZulkiyAbbas, Appl.Surf.Sci, **256**, 3122 (2010).
- [26] Y.Shi, J.Ding, H.Yin, J.Alloy.Comp, **308**, 290 (2000).
- [27] Daliya S.Mathew, Ruey-Shin Juang, Chem. Eng. J, **129**, 51 (2007).
- [28] V. Pillai, D.O. Shah, J.Magn.Magn.Mater, **163**, 243 (1996).
- [29] Ch.-S. Lee, D.-S. Bae, Mater.Forum, **865**, 544 (2007).
- [30] G.B.Ji, S.L.Tang, S.K.Ren, F.M.Zhang, B.X.Gu, Y.W.Du, J.Cryst.Growth, **270**, 156 (2004).
- [31] S.C.Goh, C.H.Chia, S.Zakaria, M.Yusoff, C.Y.Haw, Sh.Ahmadi, N.M.Huang, H.N.Lim, Mater.Chem.Phys, **120**, 31 (2010).
- [32] Linda J.Cote, Aryn S.Teja, Angus P.Wilkinson, Z.John Zhang, Fluid Phase Equilibria **210**, p307 (2003).
- [33] Lijun Zhao ,Hongjie Zhang ,Yan Xing ,Shuyan Song ,ShiyongYu ,WeidongShi, XianminGuo, ,JianhuiYang ,YongqianLei ,FengCao, J.Solid.State.Chem, **181**, 245 (2008).
- [34] VictoriaL.Calero-DdelC,CarlosRinaldi, J. Magn.Magn.Mater, **314**, 60 (2007).
- [35] Charles J. O'Connor, Candace T. Seip, Everett E. Carpenter, Sichu Li, and Vijay T. John, Nanostruct.Materi, **12**, 65 ( 1999).
- [36] Souad Ammar, Arnaud Helfen, Nouredine Jouini, Fernand Fievet, Izio Rosenman, Francoise Villain, Philippe Molinie and Michel Danot, J. Mater. Chem, **11**, 186 (2001)
- [37] N.Hanh, O.K.Quy, N.P.Thuy, L.D.Tung, L.Spinu, Physic B, **327**, 382 (2003).
- [38] Nicola Pinna, Stephanie Grancharov, Pablo Beato, Pierre Bonville, Markus Antonietti, Markus Niederberger, Chem.Mater.**17**, 3044 (2005).
- [39] W.Kraus and G.Nolze, J.Appl.Cryst. **29**, 301 (1996).
- [40] D.H. Lee, H.S. Kim, J.Y. Lee, C.H. Yo, K.H. Kim, Solid State Commun. **96**, 445 (1995).

- [41] T.A.S. Ferreira, J.C. Waerenborgh, M.H.R.M. Mendonça, M.R. Nunes, F.M. Costa, *Solid State Sci.* **5**, 383 (2003).
- [42] M.F.F. Lelis, A.O. Poro, C.M. Gonçalves, J.D. Fabris, J. Magn. Magn. Mater. **278**, 263 (2004).
- [43] F.Nakogomi, S.W.da Silva, V.K.Garg, A.C.Oliveira, P.C.Morais, A.Franco Jr, E.C.D.Lima, *J.Appl.Phys.* **101**, XX (2007).
- [44] A.Franco Jr, E.C.D.Lima, M.A.Novak, P.Well Jr, *J.Magn.Magn.Matter* **308**, 198 (2007).
- [45] Daniel Louer and Nathalie Audebrand, Profile Fitting And Diffraction Line-Broadening Analysis, Copyright © JCPDS International Centre For Diffraction Data 1999pseudo voigt
- [46] N.C.Halder and C.N.J.Wagner, *Acta Cryst.* **20**, 312 (1966).
- [47] J.I.Langford, *J.Appl.Cryst.* **11**, 10 (1978).
- [48] R.Betancourt-Galindo, O.Ayala-Valenzuela, L.A.Garcia-Cerda, O.Rodríguez Fernandez, J.Matutes-Aquino, G.Ramos, H.Yee-Madeira, *J.Magn.Magn.Matter* **294**, 33 (2005)
- [49] I.-H.Jung, S. A. Decterov, A. D. Pelton, H. –M. Jim, Y. –B. Kang, *Acta Mat.* **52**, 507 (2004).
- [50] H. Le Trong, A. Barnabe, L. Presmanes, Ph. Tailhades, *Solid State Sci.* **10**, p550 (2008).
- [51] Ch. Turquat, Ch. Leroux, A. Gloter, V.Serin and G. Nihoul, *International Journal of Inorganic Materials*, **3**, 1025 (2001).
- [52] L.Zhao, H.Zhang, Y.Xing, S.Song, S.Yu, W.Shi,X.Guo, J.Yang, Y.Lei, F.Cao, *J.Solid. State.Chem.* **181**, 245 (2008).
- [53] P.Navard, J.-M. Haudin, *J. Therm. Anal. Calorim.* **29**, 405 (1984).
- [54] D.S.Mathew, R.-S.Juang, *Chem.Eng.J* **129**, 51 (2007).
- [55] R.M.Cornell, U.Schwertmann, *The iron oxides*, ed.Wiley-Vch, (2003).
- [56] I.Panneer Muthuselvam, R.N. Bhowmik, *Solid.State.Sci.* **11**, 719 (2009).

# Chapitre IV

## Propriétés physiques des nanoparticules des ferrites de cobalt



## Préambule

Le passage d'un matériau massif à un matériau finement divisé provoque des variations importantes de ses propriétés physiques. Les nanomatériaux en général, présentent des propriétés physiques exceptionnelles. Il est prévisible que ces propriétés soient différentes de celles des matériaux à l'état massif, au moins pour deux raisons essentielles. La première concerne le confinement quantique des électrons dans certaines catégories de nanoparticules. La seconde est liée aux multiples perturbations structurales au niveau des surfaces et des interfaces qui prennent de l'importance dans le cas des nanoparticules. Par conséquent, il devient évident que si la proportion des atomes de surface est significative par rapport au nombre total d'atomes du matériau, les propriétés électroniques seront nécessairement différentes de celles d'un matériau volumique. De ce point de vue, le diamètre des nanoparticules et la distance entre deux particules sont deux paramètres pertinents qui influencent, en terme, d'échange la configuration la plus stable de la structure.

Dans ce chapitre, nous présentons les propriétés des nanoparticules des ferrites de type spinelle élaborées. Dans la première partie, nous présentons les résultats des tests de catalyse de ce matériau vis-à-vis à un mélange méthane-air, les propriétés électriques seront aussi étudiées et feront l'objet de la deuxième partie. La troisième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des propriétés magnétiques de ferrites de cobalt.

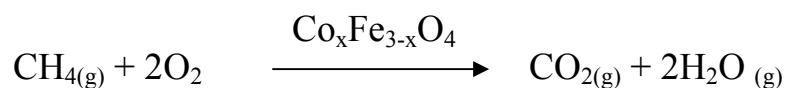
## IV.1. Etudes de propriétés catalytiques

Nous étudions dans cette partie les propriétés catalytiques des nanopoudres à base de ferrite de cobalt. Nous nous intéressons à l'étude de la conversion du méthane en dioxyde de carbone en présence des ferrites de cobalt. Divers paramètres tels que la taille des grains, leur composition chimique et les surfaces exposées jouent un rôle très important sur la cinétique de la catalyse et sur l'efficacité du catalyseur.

### IV.1 Etude des propriétés catalytiques de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ sous $\text{CH}_4$

Les spectres IRTF obtenus à partir du dispositif expérimental décrit dans le chapitre II, nous permettent d'étudier et d'analyser la réponse catalytique des nanopoudres de ferrite de cobalt.

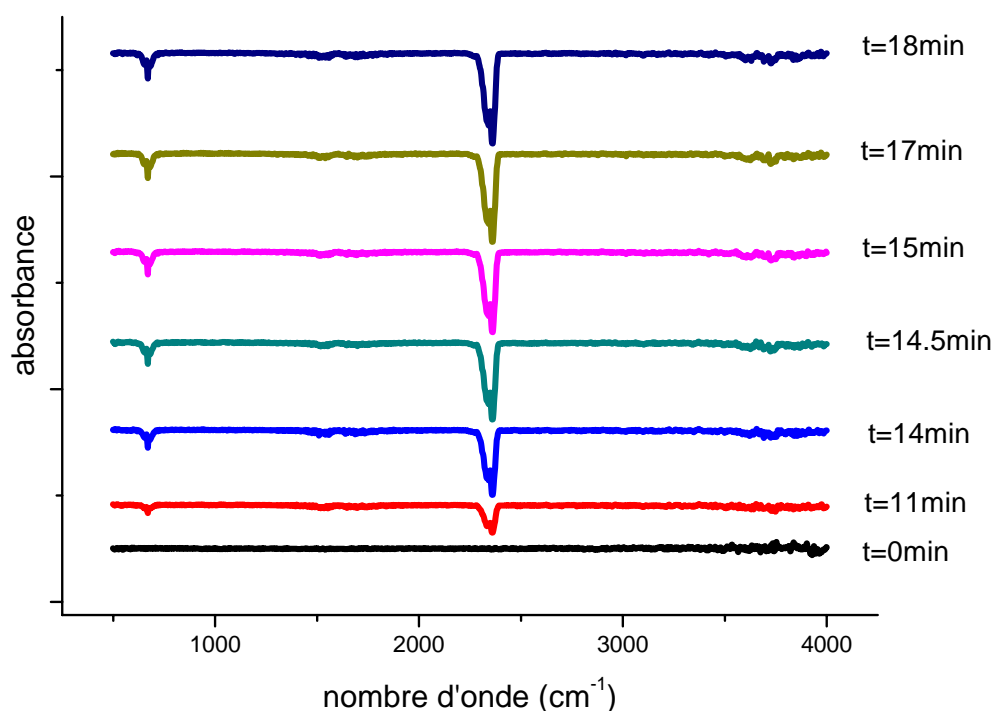
La réaction d'oxydation de  $\text{CH}_4$  sur les catalyseurs à base de ferrite de cobalt ( $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ) peut s'écrire comme suit :



Nous avons suivi la cinétique de la réaction d'oxydation du  $\text{CH}_4$  au cours du temps pour différentes températures de fonctionnement du catalyseur ( $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ), en se basant sur le pic à  $2350\text{cm}^{-1}$  caractéristique de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ). Nous avons utilisé le logiciel Winfirst pour convertir les spectres de transmittance en spectres d'absorbance, ainsi que pour déterminer l'intensité des pics d'absorbance.

Ensuite, nous avons tracé l'évolution des intensités normalisées du pic de  $\text{CO}_2$  (l'intensité normalisée représente le rapport entre l'intensité mesurée et l'intensité maximale obtenue à la conversion totale en  $\text{CO}_2$ ).

Nous avons suivi la variation de la quantité de  $\text{CO}_2$  produite au cours du temps à l'aide des mesures d'absorbance sur le pic correspondant (nombre d'onde  $= 2350\text{cm}^{-1}$ ) (Figure IV-1-1)



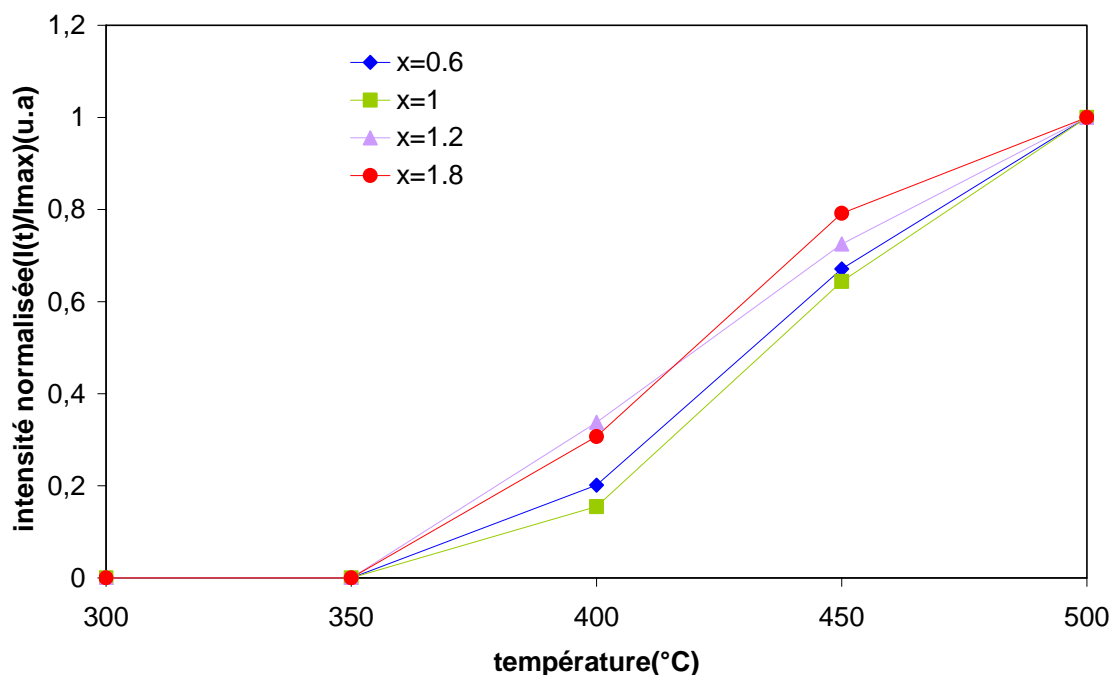
**Figure IV-1-1:** Evolution des spectres IRTF au cours du temps pour  $x=1.8$ , concentration de  $\text{CH}_4=1250\text{ppm}$ ,  $T=500^\circ\text{C}$

### IV.1.1 Détermination de température de travail

Afin de déterminer la température de travail de catalyse, nous avons étudié l'évolution de la quantité de  $\text{CO}_2$  produite lors de la réaction catalytique en fonction de la température. Nous avons fixé la masse de catalyseur ( $0.13\text{g}$ ) et la concentration du méthane  $2500\text{ppm}$ , la température varie entre  $300^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$  avec un pas de  $50^\circ\text{C}$ . La figure **IV-1-2** montre cette évolution.

D'après les courbes obtenues, nous constatons que la réaction d'oxydation de méthane ( $\text{CH}_4$ ) est un phénomène thermiquement activé.

Les mesures ATD-TG (voir III.2.3) montrent que la décarbonatation des poudres démarre à  $300^\circ\text{C}$  et se termine vers  $400^\circ\text{C}$  (lors d'une montée en température de  $10^\circ/\text{min}$ ). On peut estimer que lors des expériences de catalyse, cette décarbonatation a eu lieu lors des deux paliers à  $300^\circ\text{C}$  et  $350^\circ\text{C}$  (paliers d'une heure). L'intensité normalisée à  $350^\circ\text{C}$  reste faible quelque soit l'échantillon. Ceci peut s'expliquer par le début d'activation des sites actifs du catalyseur. Une augmentation rapide de l'intensité est observée à une température égale à  $450^\circ\text{C}$ , la quantité de  $\text{CO}_2$  atteint son maximum à  $T=500^\circ\text{C}$ , c'est le maximum de l'efficacité catalytique du catalyseur.



**Figure IV-1-2 : Evolution de l'intensité normalisée en fonction de la température pour une concentration du méthane 2500ppm.**

Nous pouvons donc constater que pour l'oxydation de  $\text{CH}_4$  une température supérieure à  $400^\circ\text{C}$  semble être nécessaire à la réaction, pour les ferrites de cobalt. Nous déduisons aussi que la quantité en cobalt ( $x$ ) n'a aucune influence sur cette température et que l'intensité normalisée est plus importante pour la composition  $x=1.8$ .

### **IV.1.2 Etude cinétique de la réaction d'oxydation de méthane ( $\text{CH}_4$ ) sur les nanopoudres $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$**

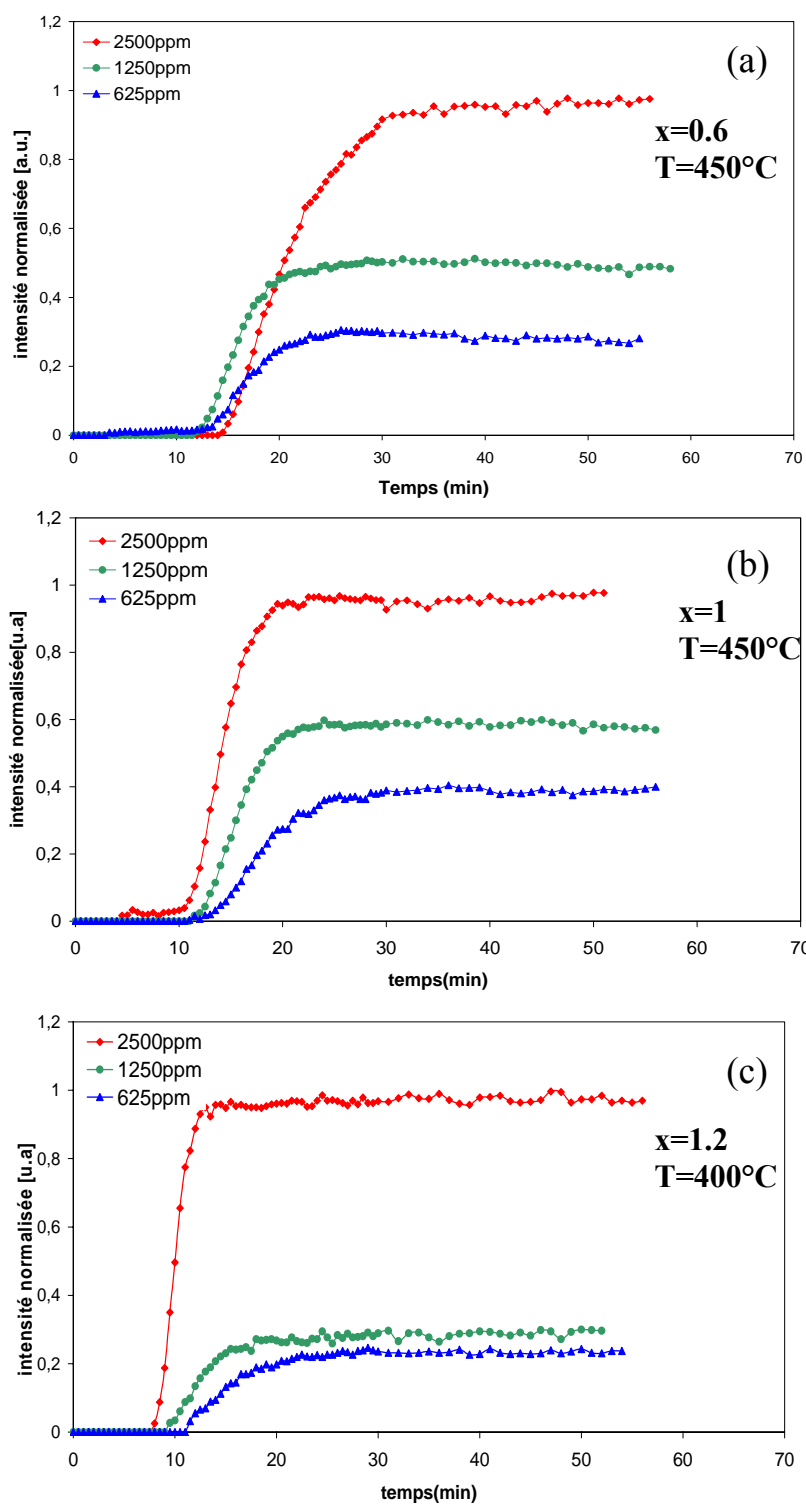
L'évolution de la quantité de  $\text{CO}_2$  produite en fonction du temps avec différents catalyseurs et différentes concentrations de  $\text{CH}_4$  est représentée sur la figure **IV-1-3**.

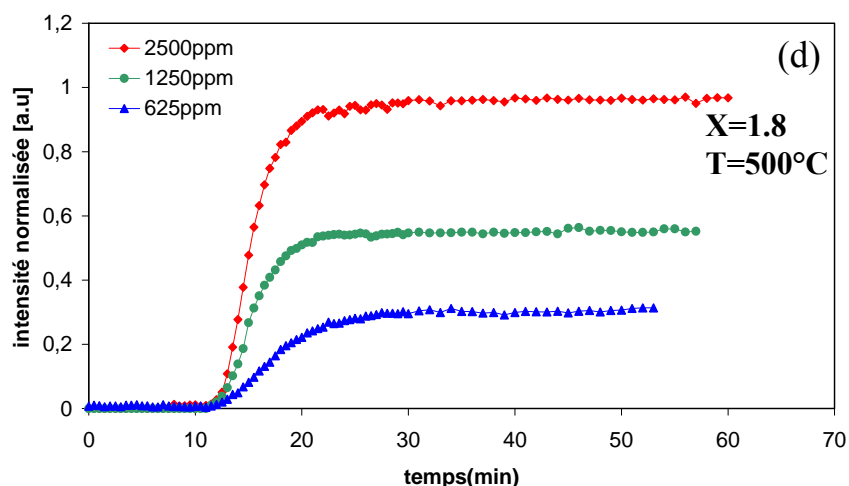
Nous constatons d'après les courbes représentant l'intensité normalisée en fonction du temps, à différentes températures et différentes concentrations de  $\text{CH}_4$  que la réaction de conversion commence après un temps donné et toutes les courbes présentent la même allure en général.

Nous remarquons que les courbes présentent deux parties :

La première partie montre l'étape d'activation du catalyseur qui se traduit par une augmentation rapide du taux de conversion du méthane. Cela peut être dû à l'augmentation du nombre de molécules de  $\text{CH}_4$  adsorbées sur le catalyseur. La deuxième partie correspond à un

taux de conversion constant (atteint l'équilibre), cela peut être attribué au maximum de sites actifs réagissant avec  $\text{CH}_4$ .



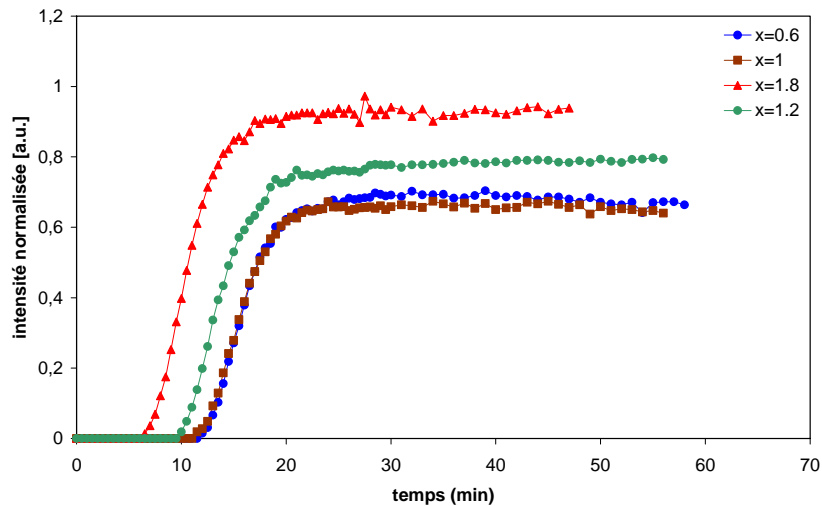


**Figure IV-1-3 : Evolution de l'intensité normalisée en fonction du temps pour différents concentrations du CH<sub>4</sub> ; (a)  $x=0.6$ ,  $T=450^{\circ}\text{C}$ ; (b)  $x=1$ ,  $T=450^{\circ}\text{C}$ ; (c)  $x=1.2$ ,  $T=400^{\circ}\text{C}$  ; (d)  $x=1.8$ ,  $T=500^{\circ}\text{C}$**

#### IV.1.2.a Efficacité catalytique

Il est bien connu que la taille des particules est un paramètre important en catalyse ; plus les particules sont petites, plus la surface spécifique est importante ce qui permet d'améliorer la réaction de catalyse. L'efficacité catalytique augmente avec la quantité de surface spécifique, la nature des sites actifs où se trouvent les cations et le type de défauts à la surface [1,3]. Les résultats des tests catalytiques en fonction du temps pour tous les échantillons, pour toutes les températures et les concentrations de CH<sub>4</sub> donnés (Figure IV-1-4), montrent clairement que le niveau de saturation de l'efficacité catalytique est maximal pour l'échantillon  $x=1.8$ . Cet échantillon est caractérisé par la plus petite taille des particules parmi tous les échantillons synthétisés et une forme irrégulière ce qui peut être lié à une plus grande surface spécifique.

Les échantillons  $x=0.6$  et  $x=1$  ont une efficacité catalytique comparable, et ces échantillons ont même taille des particules et même forme. Par contre, aux fortes concentrations de CH<sub>4</sub>, on remarque une efficacité catalytique légèrement plus importante pour  $x=0.6$ , qui correspond à une ferrite de cobalt non stœchiométrique comparée à  $x=1$

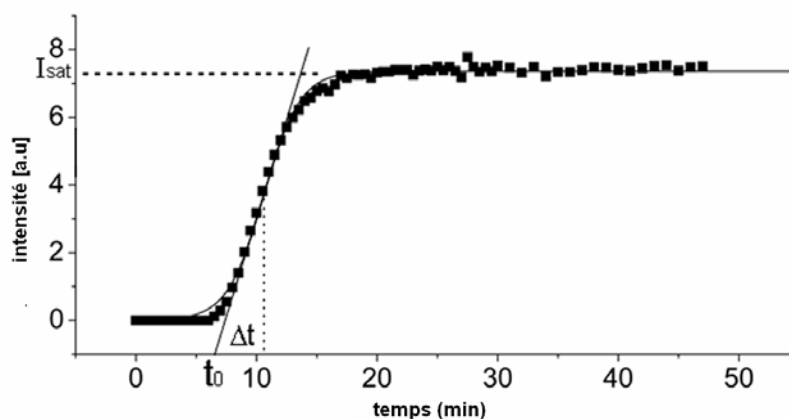


**Figure IV-1-4 : Efficacité catalytique en fonction du temps pour tous les échantillons  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ;  $T=450^\circ\text{C}$ ,  $\Phi_{\text{CH}_4}=1250\text{ppm}$**

Récemment une relation entre la taille des particules et l'activité catalytique a été mise en évidence dans le cas des nanoparticules de ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [4]. Ainsi, pour une seule composition  $x=1$ , Evans et al. [4] ont montré qu'une augmentation de la taille des particules provoque un abaissement du taux de conversion à une température donnée. A une variation de la taille des particules entre 6 et 8 nm correspond une variation de taux de conversion d'environ 10 à 15%. Or nous avons observé une variation de taux de conversion d'environ 20 à 25% entre les différents échantillons, cela prouve que ce n'est pas que l'effet de la taille qui affecte sur le taux de conversion. En comparant le taux de conversion pour les échantillons  $x=0.6$  et  $x=1$ , il s'avère que les sites vacants et la distribution des cations dans les sites octaédriques et tétraédriques jouent un rôle dans la réaction catalytique. En effet, les nanoparticules de ferrites de cobalt des échantillons  $x=0.6$  et  $x=1$  ont presque la même taille et la même forme, mais différent dans leur composition.  $x=1$  correspond à une composition stœchiométrique ou les particules ont moins des sites vacants.

#### IV.1.2.b Cinétique de catalyse

Les courbes expérimentales ont été affinées par plusieurs courbes sigmoïdales. La fonction de Boltzmann  $I=I_{\text{sat}} \left(1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{2(t-t_0)}{\Delta t}}}\right)$  est celle qui décrit le mieux les courbes expérimentales (Figure. IV-1-5).  $\Delta t$  est l'intervalle de temps entre le début de la réaction et le temps au bout duquel 50% du maximum de taux de conversion est atteint,  $t_0$  est le temps de début de réaction.



**Figure IV-1-5 : Exemple de conversion cinétique de  $\text{CH}_4$  en  $\text{CO}_2$ , obtenu à  $T = 450^\circ\text{C}$ ,  $\Phi_{\text{CH}_4} = 1250 \text{ ppm}$ , pour  $x = 1.8$ .**

Nous avons déterminé les valeurs de  $\Delta t$  pour tous les échantillons. Nous constatons que quelque soit la température et la concentration de  $\text{CH}_4$ , les valeurs de  $\Delta t$  sont indépendantes de la composition des nanopoudres. Plus précisément,  $\Delta t$  est indépendant de  $x$  à basse température et à concentration moyenne de  $\text{CH}_4$ , mais il diminue avec la température pour une concentration élevée en  $\text{CH}_4$  (tableau IV-1-1). Cela indique un changement dans les mécanismes qui régissent la réaction pour les basses et hautes concentrations de  $\text{CH}_4$ . Ce phénomène était prévu dans le cas du mécanisme de Langmuir-Hinshelwood [5]. Ce mécanisme a été démontré dans le cas des oxydes mixtes, mais est plus souvent associé à des catalyseurs métalliques [6]

Concentration du $\text{CH}_4$ ppm				
		625	1250	2500
X	T ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta t$ (min)	$\Delta t$ (min)	$\Delta t$ (min)
0.6	400	5	3.5	6
	450	4	3	5.5
	500	4.5	3	3.5
1	400	4	3.5	4
	450	4.5	3	3
	500	4.5	4	3
1.8	400	4.5	3.5	5.5
	450	5	3	3
	500	5	3	2.5

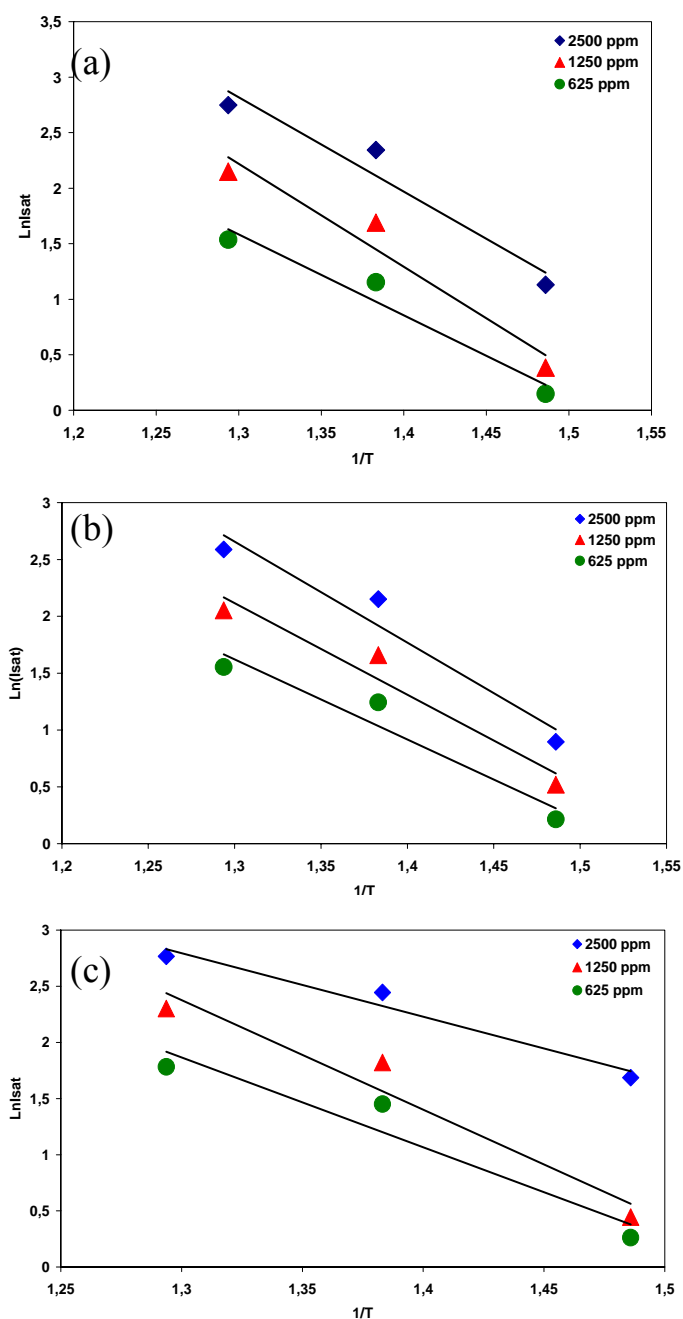
**Tableau IV-1-1 : Les valeurs de  $\Delta t$  pour chaque échantillon à différentes concentrations du  $\text{CH}_4$  et températures**

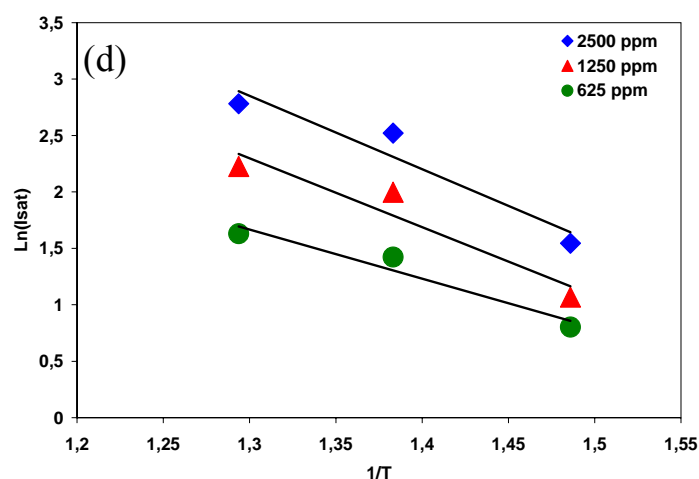


Des informations supplémentaires peuvent être obtenues sur le mécanisme de la réaction catalytique qui provoque la conversion de CH<sub>4</sub> en CO<sub>2</sub> à partir de l'énergie d'activation.

### IV.1.2.c Energie d'activation

Nous avons supposé une loi d'Arrhenius pour la variation du  $I_{\text{sat}}$  avec la température  $I_{\text{sat}} = Ae^{\frac{-E_a}{kT}}$ . Nous avons tracé  $\ln(I_{\text{sat}})$  en fonction ( $1/T$ ) ; le graphe obtenu est une droite de pente  $(-E_a/k)$  ( $E_a$  l'énergie d'activation,  $k$  constante de Boltzmann) ce qui permet de calculer l'énergie d'activation  $E_a$ ,  $\ln A$  est une fonction pré-exponentielle (Figure IV-1-7) ;



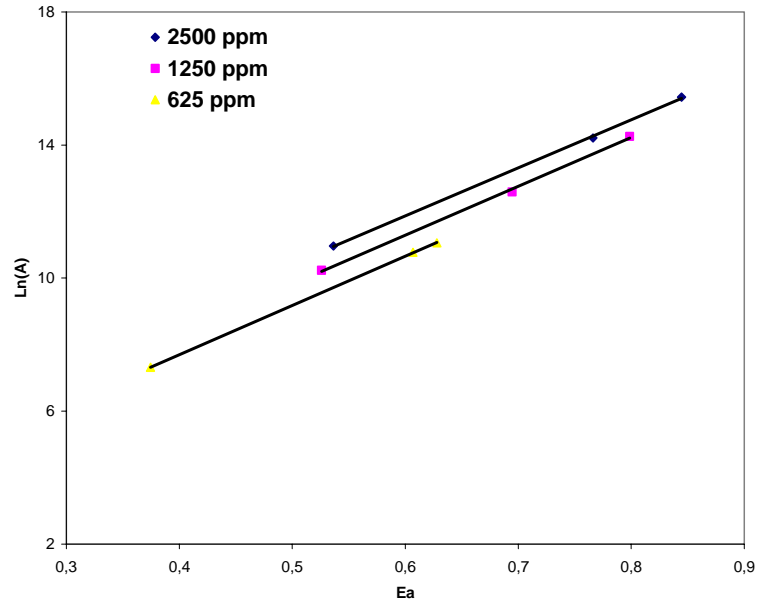


**Figure IV-1-7 : Représentation graphique de  $\text{Ln}(I_{\text{sat}})$  en fonction de  $(1/T)$  ; (a)  $x=0.6$  ; (b)  $x=1$  ; (c)  $x=1.2$  ; (d)  $x=1.8$**

Les valeurs d'énergie d'activation et de  $\text{Ln}A$  pour chaque échantillon sont regroupées dans le tableau IV-1-2. Nous constatons que l'énergie d'activation varie de 0.4 à 0.8 eV, elle dépend de la concentration du méthane et de la quantité de cobalt. Les énergies d'activation les plus basses sont obtenues pour l'échantillon  $x=1.8$  quelque soit la température et la concentration de  $\text{CH}_4$ , ceci indique que la réaction est facilitée avec cette composition. Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues en assumant un modèle cinétique de premier ordre pour la combustion du méthane [7] sur divers cobaltites.

x (composition)	Concentration du $\text{CH}_4$ (ppm)	$E_a$ (eV)	$\text{Ln}A$
0.6	625	0.63	11.06
1		0.61	10.77
1.2		0.68	12.27
1.8		0.37	7.32
0.6	1250	0.80	14.26
1		0.69	12.59
1.2		0.8	15.06
1.8		0.53	10.53
0.6	2500	0.73	13.86
1		0.77	14.21
1.2		0.48	10.16
1.8		0.56	11.31

**Tableau IV-1-2 : Valeurs de l'énergie d'activation et  $\text{Ln}A$  pour chaque échantillon**



**Figure IV-1-7 : Représentation graphique de  $\text{Ln}(A)$  en fonction d' $E_a$  pour tous les échantillons**

Les pentes constantes obtenues dans la Figure IV-1-7, où  $\text{Ln } A$  est tracé en fonction de l'énergie d'activation pour tous les échantillons et différentes concentrations de  $\text{CH}_4$  indiquent que la nature des sites actifs est la même pour tous les échantillons [8]. La diminution de l'énergie d'activation est attribuée à l'augmentation de la concentration des sites actifs pour les différents échantillons. L'échantillon ayant la composition  $x=1.8$  est non stœchiométrique, et les défauts cristallographiques y sont plus élevés comparé aux autres échantillons.

Ces résultats indiquent que l'effet de la taille régit l'efficacité catalytique mais aussi les défauts cristallographiques et les sites vacants jouent un rôle très important dans le processus de catalyse.

## IV.2. Etudes de propriétés électriques

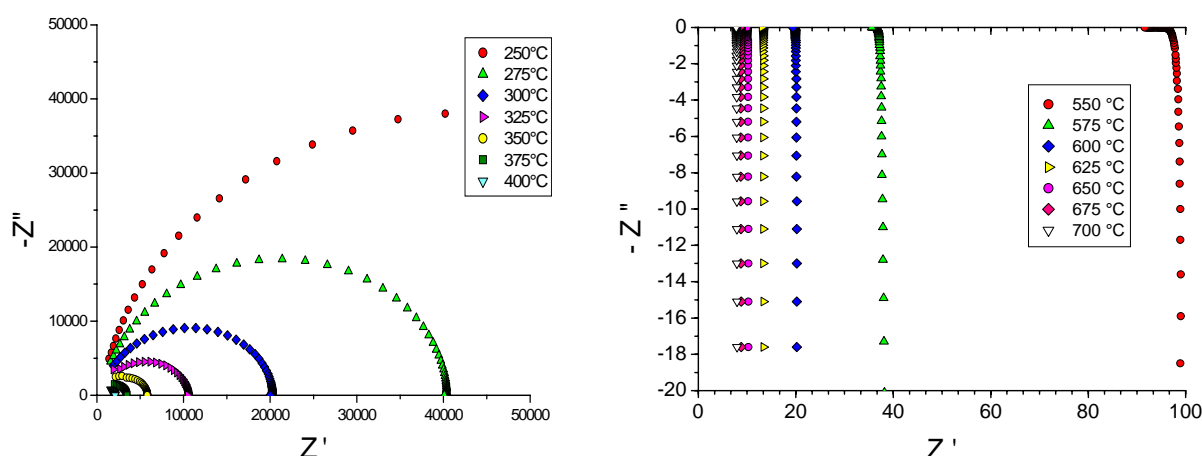
Dans le cas de matériaux nanocristallins, les mesures électriques en courant alternatif apportent des informations sur les mécanismes de conduction des grains, mais aussi des zones inter grains, qui peuvent avoir des comportements différents.

### IV.2.1. Diagrammes de Nyquist et modélisation

L'évolution de la conductivité des poudres pastillées a été suivie par spectrométrie d'impédance électrique (SIE) en fonction de la température, de 100 à 900°C, sous air. Nous avons systématiquement effectué les mesures en effectuant 4 cycles de montée-descente en température, afin de vérifier la reproductibilité des mesures. Les trois premiers cycles de mesures ont été réalisés entre l'ambiante et 500°C, et le dernier cycle entre l'ambiante et 900°C.

Les résultats expérimentaux sont représentés sous forme de diagrammes d'impédance dans le plan complexe (diagrammes de Nyquist, figure IV-2-1). Nous avons observé deux types de diagramme de Nyquist suivant les domaines de température :

- un diagramme de Nyquist constitué d'un unique demi-cercle, décalé par rapport à l'origine des axes. Le domaine de température s'étend de l'ambiante jusqu'à une température  $T_1$  qui diminue avec la concentration de cobalt dans les échantillons.  $T_1 = 500^\circ\text{C}$  pour  $x=0.6$  ;  $T_1 = 450^\circ\text{C}$   $x = 1$  et  $x = 1,2$  ;  $T_1 = 350^\circ\text{C}$  pour  $x = 1,8$ . (exemple : figure IV-2-1a, diagrammes obtenus de 250 à 400°C pour la composition  $x = 1,2$ )



**Figure IV-2-1 : Diagrammes de Nyquist pour la composition  $x = 1,2$  à différentes températures ; a) demi-cercles, b) demi-droites**

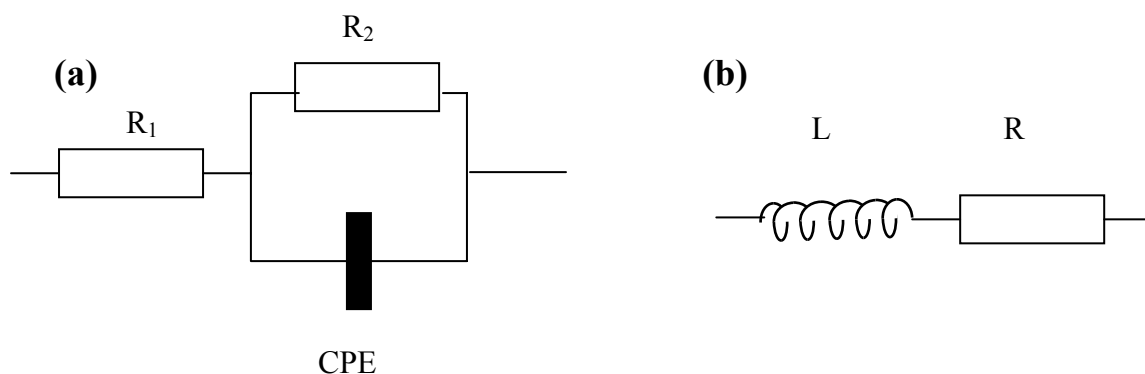
- un diagramme de Nyquist constitué d'une demi-droite verticale dans les imaginaires positifs à plus hautes températures. Le domaine de températures concerné va de  $T_2$  à la température finale de 900°C.  $T_2 = 550^\circ\text{C}$  pour  $x=0.6$  ;  $T_2 = 500^\circ\text{C}$   $x = 1$  et  $T_2 = 550^\circ\text{C}$   $x = 1,2$  ;  $T_2 = 400^\circ\text{C}$  pour  $x = 1,8$ . (figure **IV-2-1b**, exemple de diagrammes de Nyquist obtenus de 550 à 700 °C pour  $x = 1,2$ ).
- Entre ces domaines de température, le diagramme de Nyquist est complexe, avec une combinaison des deux types de contribution.

Dans le plan d'impédance complexe, un demi-cercle peut s'interpréter à l'aide d'un circuit équivalent comprenant une résistance et une capacité en parallèle. Un diagramme « classique » d'une poudre consistera en deux demi-cercles, l'un aux basses fréquences, l'autre aux hautes fréquences. Le demi-cercle obtenu aux basses fréquences est attribué aux zones intergranulaires, alors que le demi-cercle aux hautes fréquences est attribué aux grains eux-mêmes. L'existence d'un seul demi-cercle aux basses fréquences indique que l'effet capacitif des grains est négligeable ; les grains, conducteurs, seront donc modélisés par une résistance seule  $R_1$ . Cela indique aussi que l'on mesure essentiellement l'effet des joints de grains, ou zones intergranulaires, sur la résistivité.

Lorsque le demi cercle est bien centré sur l'axe des  $Z'$  (voir chapitre II), la capacité associée est constante (idéale). On observe dans la Figure **IV-2-1a** que l'arc de cercle est légèrement penché par rapport à l'axe des  $Z'$  : Pour tenir compte de cet effet, on utilisera dans la modélisation une capacité à angle de phase constant (CPE) dont l'impédance est décrite par la relation :

$$Z = \frac{1}{Q \cdot (j\omega)^n} \quad \text{IV.2}$$

où  $j$  est le nombre complexe ( $j^2 = -1$ ),  $\omega$  la pulsation,  $Q$  le pré facteur de la CPE et  $n$  l'exposant de la CPE, compris entre 1 (capacité idéale) et 0 (résistance idéale) <sup>[9]</sup>. Les zones intergranulaires sont donc modélisées par une résistance  $R_2$  en parallèle avec une capacité à phase constante CPE. Les diagrammes à basses températures, figure **IV-2-1a** ont donc été modélisés à l'aide du circuit électrique équivalent de la figure **IV-2-2a**. Dans le cas des diagrammes de la figure **IV-2-1b**, la valeur réelle de l'impédance se modélise à l'aide d'une résistance  $R$  du matériau, et la valeur imaginaire (positive) est due à l'inductance des fils de mesure. Les diagrammes de la figure **IV-2-1b** sont donc modélisés à l'aide du circuit électrique équivalent de la figure **IV-2-2b**.



**Figure IV-2-2 : Circuits électriques équivalents**

La détermination des paramètres physiques  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R$  et des paramètres de la CPE,  $Q$  et  $n$ , pour ces circuits équivalents, a été réalisée à l'aide du logiciel Zview <sup>[10]</sup>.

De nombreux travaux discutent de la façon de relier le pré facteur  $Q$  de la CPE à la capacité « réelle »  $C$  <sup>[11, 12]</sup>. Il est désormais admis que la capacité « réelle » peut être calculée à partir de l'équation :

$$C = R_2^{(1-n)/n} \cdot Q^{1/n} \quad \text{IV.3}$$

Les valeurs de capacité calculées pour les quatre compositions sont regroupées dans le tableau IV-2-1.

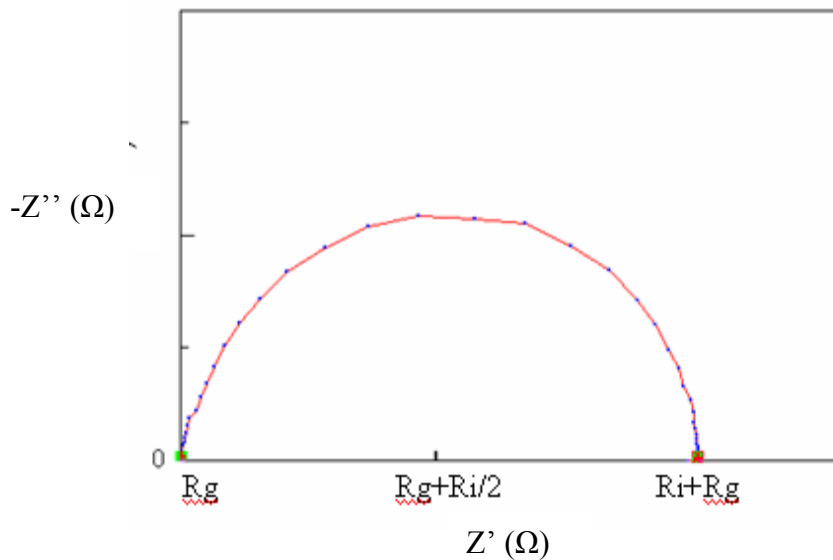
	Capacité ( $10^{-12}$ F)			
T (°C)	x=0.6	x=1	x=1.2	x=1.8
200		18	23	15
250	18	18	24	15
300	18	22	25	20

**Tableau IV-2-1 : Les valeurs de capacités pour les différents échantillons**

Les capacités des zones intergranulaires sont du même ordre de grandeur pour les différents échantillons. Ces capacités sont liées à l'épaisseur des zones intergranulaires. Si l'on modélise la zone intergranulaire comme une couche uniforme, de rayon  $r_2$  autour d'un grain sphérique de rayon  $r_1$ , la capacité s'écrit  $C = 4\pi\epsilon_0 \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1}$ , en supposant de l'air entre les

grains. Connaissant les tailles de grains, donc  $r_1$ , on peut déterminer  $r_2$ , et donc l'épaisseur de la zone intergranulaire  $e = r_2 - r_1$ . Pour ce modèle, on obtient pour les différentes capacités une épaisseur moyenne de la zone intergranulaire de 0.5 nm.

En ce qui concerne les diagrammes de Nyquist en un seul demi cercle, (basses températures), l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses aux hautes fréquences donne la valeur de la résistance des grains ( $R_1 = R_g$ ), et l'intersection du demi cercle aux basses fréquences donne la somme des résistances de grain  $R_G$  et intergranulaire  $R_i$  (voir figure IV.2.3). A haute température, la résistance  $R$  correspond elle aussi à la somme  $R_i + R_G$ .



**Figure IV -2-3. Diagramme de Nyquist pour l'échantillon  $\text{Co}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$  à  $T=200^\circ\text{C}$**

Pour les différentes compositions, la résistance  $R_G$  des grains est toujours négligeable devant la résistance  $R_i$  des zones intergranulaires (voir figure IV-2-1a), ce qui indique que les zones intergranulaires gouvernent majoritairement la conduction dans les poudres de ferrites de cobalt. Ceci est en accord avec le fait que les pastilles sont constituées de grains de taille nanométrique. A haute température, les demi-cercles dus à l'échantillon sont décalés vers les hautes fréquences et ne sont plus mesurables, (inaccessibles avec l'appareil utilisé). La contribution des fils de mesure devient alors prépondérante alors qu'elle est négligeable par rapport à la contribution de l'échantillon aux basses et moyennes températures. Dans les deux cas (demi cercle ou demi droite) il est difficile d'avoir accès à la contribution des grains et de séparer les résistances  $R_i$  et  $R_g$ . Dans la suite de notre travail, nous allons donc considérer la résistance apparente  $R = R_i + R_g$ .

À partir des valeurs de cette résistance apparente  $R$ , la conductivité  $\sigma$  a été calculée à l'aide de la relation :

$$\sigma = \frac{e}{R.S}, \quad \text{IV.4}$$

où  $e$  est l'épaisseur de la pastille et  $S$  la section de contact entre l'électrode et l'échantillon.

Parallèlement aux mesures d'impédance en courant alternatif, des mesures en courant continu ont été réalisées, et les valeurs de résistance mesurées en courant continu obtenues sont comparables aux valeurs de résistance apparente mesurées en courant alternatif. Ceci indique que la conductivité des échantillons étudiés est de nature électronique.

Les pastilles présentent une porosité relativement élevée. La porosité peut être caractérisée par :

$$P = 1 - \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{theo}}}, \quad \text{IV.5}$$

où  $\rho_{\text{exp}}$  et  $\rho_{\text{theo}}$  sont respectivement les densités expérimentale et théorique. ( $\rho_{\text{theo}} = \frac{8M}{Na^3}$ , où  $M$  est la masse molaire,  $N$  nombre d'Avogadro, et  $a$  le paramètre de maille). Les valeurs de densités et de porosité sont regroupées dans le tableau **IV-2-2**. Les valeurs de  $P$  de l'ordre de 0.5 peuvent s'expliquer par le fait que les pastilles n'ont pas été frittées.

<b>X</b>	$\rho_{\text{exp}}$	$\rho_{\text{theo}}$	<b>P</b>
0.6	3	5.26	0.43
1	3	5.27	0.43
1.2	3	5.3	0.44
1.8	2.8	5.35	0.47

**Tableau IV-2-2 : Valeurs densité expérimentale, densité théorique et porosité pour les différents échantillons.**

En reprenant le même modèle de grains sphériques et d'une zone intergranulaire uniforme autour des grains, on peut avec les valeurs de porosité, estimer l'épaisseur de la zone intergranulaire. Le volume total  $V_1$  correspondant aux grains et le volume total  $V_2$  correspondant aux zones intergranulaires sont liées à la porosité  $P = \frac{V_2}{V_1 + V_2}$ , soit  $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P}{1-P}$ .



On trouve une épaisseur de zones intergranulaires de 0.5 nm, la même valeur que celle obtenue à partir des capacités.

## IV.2.2. Evolution de la conductivité avec la température

De manière générale, sur un domaine de température plus ou moins étendu, on peut toujours représenter l'évolution en température de la conductivité par une loi d'Arrhénius telle que :

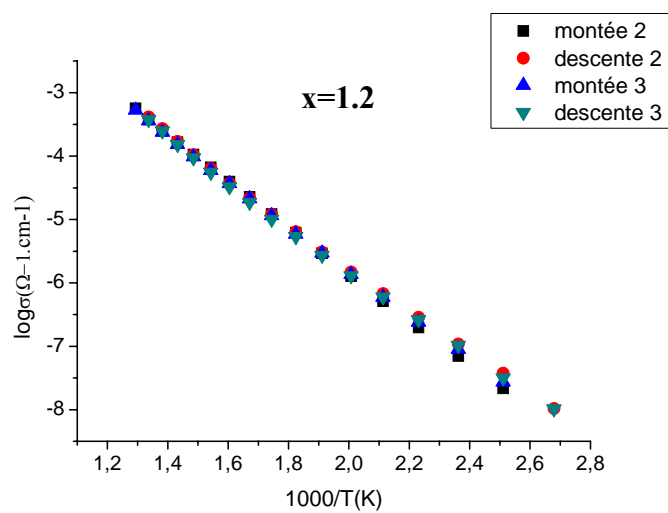
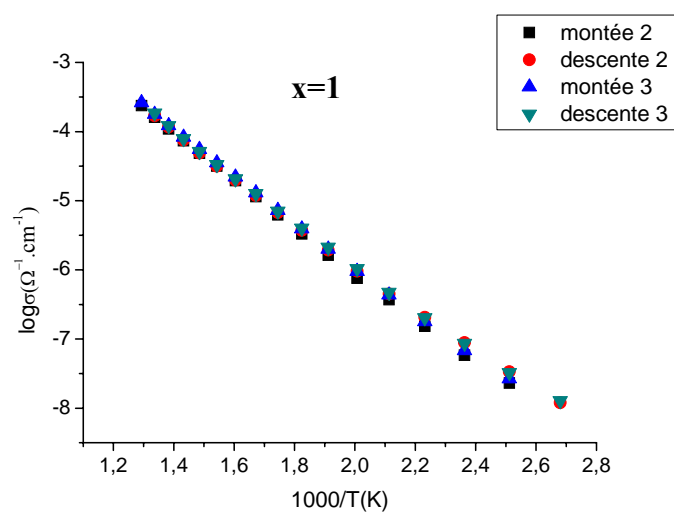
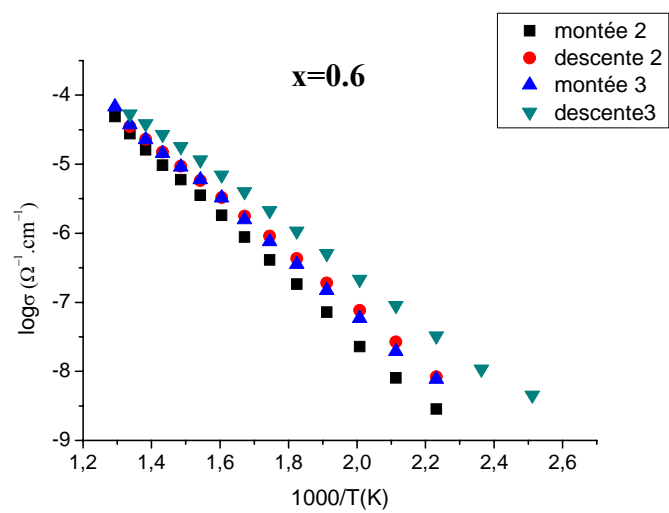
$$\sigma = \sigma_0(T) \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{IV.6}$$

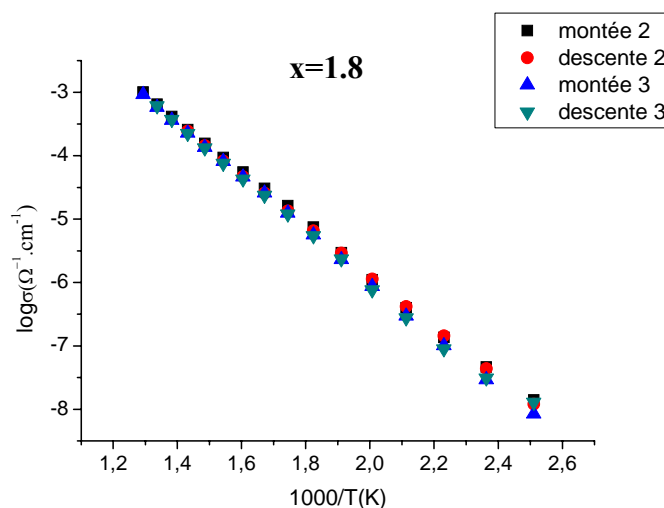
Avec  $E_a$  qui correspond à l'énergie d'activation et  $k$  la constante de Boltzmann. C'est pourquoi on représente l'évolution en température de la conductivité sous la forme  $\ln \sigma = f(1/T)$  ou  $\log \sigma = f(1000/T)$ . La dépendance en température du facteur pré-exponentiel dépend des modèles de conduction. Lorsque le facteur pré-exponentiel ne dépend pas de la température ou que sa variation est négligeable sur le domaine de température considéré, on obtient une droite dont la pente donne  $E_a$ .

Plusieurs cycles de montée et descente en température ont été effectuées. La figure IV.2.4 représente la variation du logarithme de la conductivité lors des trois premiers cycles en température, de l'ambiante à 773 K, pour les différents échantillons.

La première montée en température n'est pas à prendre en compte. En effet, celle-ci permet simplement de se débarrasser des éventuelles traces d'hydratation, voire de carbonates, mais aussi d'assurer un meilleur contact entre électrodes et échantillon. C'est pourquoi elle n'est pas représentée.

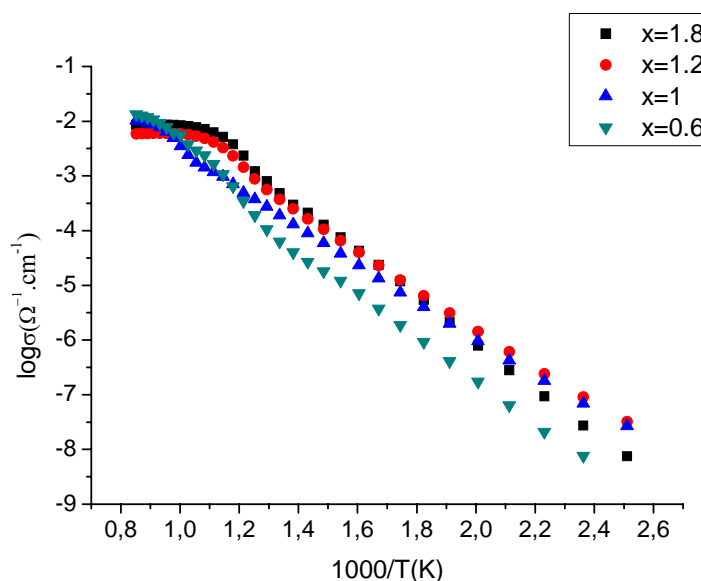
Pour les 4 compositions, on constate une variation linéaire de  $\log \sigma = f(1000/T)$ , sur le domaine de température considéré. Pour  $x=1$ ,  $x=1,2$ ,  $x=1,8$  les premiers cycles sont reproductibles. Par contre, pour la composition  $x=0,6$ , on constate une évolution de la conductivité, à la fois une augmentation des valeurs de conductivité et une diminution de la pente (donc de l'énergie d'activation). Ceci indique une transformation de phase avant 773 K pour cette composition.





**Figure IV-2-4 : Evolution de la conductivité en fonction de la température de l'ambiante à 773 K pour les différentes compositions  $x=0.6$ ,  $x=1$ ,  $x=1.2$ ,  $x=1.8$**

La 4<sup>ème</sup> montée en température a été effectuée jusqu'à 1173 K. Les résultats du 4<sup>ème</sup> cycle sont reproduits sur la figure IV-2-5



**Figure IV-2-5 : Variation de la conductivité  $\sigma$  avec la température, pour les 4 compositions.**

Pour les quatre compositions, la conductivité croît lorsque la température augmente, ce qui montre le caractère semi-conducteur de nos ferrites de cobalt, conformément à la littérature. Pour les 4 échantillons, entre l'ambiante et une température limite  $T_1$ , la variation

du logarithme de la conductivité est linéaire, et l'énergie d'activation correspondante a pu être déterminée. Cette température limite, au delà de laquelle le comportement électrique des échantillons se modifie, varie suivant les échantillons. Aux températures supérieures à  $T_1$ , la variation de la conductivité n'est plus linéaire, puis à partir d'une température  $T_2$ , la conductivité reprend un comportement linéaire avec une pente faible, voire cesse de varier avec la température, ce qui correspond à un comportement métallique. Le tableau **IV-2-3** regroupe les valeurs des énergies d'activation et des températures limitées pour les différents échantillons. Le tableau **IV-2-4** regroupe des valeurs de conductivités mesurées à 2 températures caractéristiques des différents domaines de températures.

x	0,6	1	1,2	1,8
Ea (eV)	0.77	0.67	0.70	0.84
$T < T_1$ (°C)	500	625	525	525
Ea (eV)	0.23	0.24	0.02	0.03
$T > T_2$ (°C)	725	825	625	625

**Tableau IV-2-3 : Energies d'activation et températures limites de variation linéaire  $T_1$  et  $T_2$  pour les différentes compositions**

x	0.6	1	1.2	1.8
$\sigma$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 200°C	$6.4 \cdot 10^{-8}$	$4.2 \cdot 10^{-7}$	$6.1 \cdot 10^{-7}$	$2.8 \cdot 10^{-7}$
$\sigma$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 900 °C	$3.7 \cdot 10^{-2}$	$2.4 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$

**Tableau IV-2-4 : Valeurs de conductivité pour les différents échantillons (4<sup>ème</sup> montée)**

A basse température (typiquement 200°C), les échantillons  $x = 1$  et  $x = 1,2$  et  $1.8$  ont des conductivités très proches. La conductivité de la poudre de composition  $x = 0.6$  est inférieure aux autres conductivités. En ce qui concerne les énergies d'activation, on obtient des valeurs semblables pour les compositions  $x = 1$  et  $x = 1.2$ , alors que les énergies d'activation sont plus grandes pour des poudres de plus grand écart à la stœchiométrie ( $x = 0.6$  et  $x = 1.8$ ).

Aux hautes températures ( $T > T_2$ ), les différents échantillons ont aussi des valeurs de conductivités très proches. La conductivité ne varie pratiquement plus avec la température

pour  $x=1.2$  et  $x=1.8$ , la conductivité présentant alors une énergie d'activation très faible (de l'ordre de 0.02 eV). Le même phénomène de diminution de l'énergie d'activation se produit pour les compositions  $x=0.6$  et  $x=1$ , mais à plus haute température ; comme les mesures n'ont été faites que jusqu'à 900°C, le stade où la conductivité ne varie plus avec  $T$  n'est pas atteint.

### IV.2.3. Discussion

La discussion des résultats porte sur l'énergie d'activation, principalement reliée à la nature des porteurs de charges dans le réseau, et sur les valeurs de conductivité, qui peuvent être reliées aux concentrations des porteurs de charge et à leur mobilité [13]. La nature des cations dans les nanopoudres de ferrites de cobalt, ainsi que leur répartition sur les sites tétraédriques et octaédriques gouvernent en partie les propriétés physiques de ces matériaux. Malheureusement, l'étude par spectroscopie de perte d'énergie des électrons pour déterminer la nature des cations, ainsi que l'étude de l'intensité relative de certains pics de diffraction de rayons X, révélatrice de la répartition cationique sur les sites cristallographiques, a démarré trop tardivement pour être intégré dans ce manuscrit.

#### IV.2.3.a. Energies d'activation

Dans les ferrites, la conduction dans le volume s'opère par sauts de polarons [14-16], avec des énergies d'activation supérieures à 0,4 eV [17]. Dans des poudres microniques de ferrites de cobalt, des valeurs plus élevées, de l'ordre de 0,6 eV ont été mesurées [18]. Il y a clairement un effet de taille de grains sur les valeurs d'énergie d'activation de la conduction intergranulaires. Les énergies d'activation obtenues dans cette étude sur les nanopoudres de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  sont encore plus élevées. De telles valeurs supérieures à 0,7 eV ont déjà été obtenues pour des ferrites nanostructurées [19].

En ce qui concerne la nature des porteurs de charges, dans les ferrites de cobalt, il s'agit de façon générale des cations  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Suivant les méthodes de préparation, la répartition de ces cations sur les différents sites cristallographiques peut changer. Or, les porteurs de charges impliqués dans la conduction dans les spinelles sont situés sur les sites octaédriques. En effet, dans la structure spinelle, les distances séparant deux sites octaédriques sont plus faibles que celles séparant deux sites tétraédriques ou deux sites de nature différents (voir chapitre I). Historiquement, les règles empiriques de Verwey [20], indiquent que les paires de porteurs ne peuvent être constituées que de cations d'un même élément, situés sur le même type de site cristallographique et dont le degré d'oxydation diffère au plus d'une unité.

Depuis, des travaux ont montré que les paires pouvaient aussi être composées de cations d'éléments différents <sup>[21]</sup>. Les travaux de Wu et al. <sup>[22]</sup> précisent que les énergies d'activation de sauts d'électrons entre atomes de nature différente sont plus grandes que celle entre atomes de même nature.

Des études EELS ont montré que les poudres que nous avons élaborées étaient constituées de  $\text{Co}^{2+}$  et de  $\text{Fe}^{3+}$  <sup>[23]</sup>. Les valeurs d'énergie d'activation élevées obtenues pourraient donc être le signe d'une conduction entre paires  $\text{Co}^{2+} \text{Fe}^{3+}$ . Les valeurs obtenues dans le cas des poudres  $x=0.6$  et  $x=1.8$ , non stoechiométriques, s'expliqueraient par des défauts comme des lacunes sur les sites octaédriques qui rendraient la conduction plus difficile pour ces composés.

#### IV.2.3.b. Conductivité

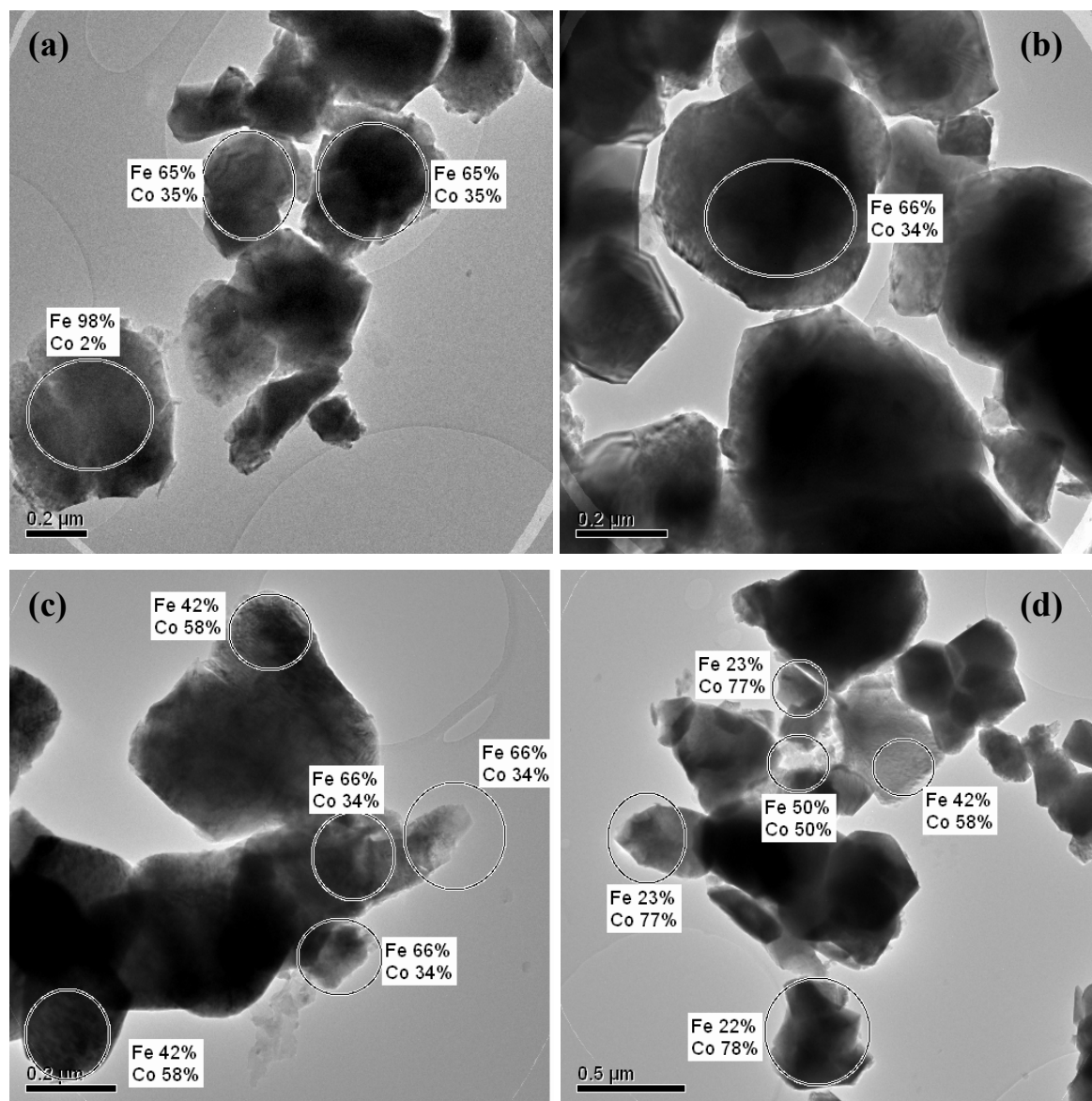
Les valeurs de conductivité obtenues dans cette étude sont plus faibles que celles mesurées sur des poudres microniques frittées <sup>[18]</sup>, mais comparables à celles mesurées sur des nanopoudres de ferrites <sup>[24]</sup>. Les paramètres qui gouvernent les valeurs de conductivités dans le cas de la conduction par saut de polarons, sont la concentration de porteurs de charge, la distance entre sites accepteurs et donneurs, ainsi que la probabilité de saut <sup>[25]</sup>.

Si l'on considère la variation maximale du paramètre de maille avec la composition, le rapport  $\Delta a/a$  n'excède pas 0,2% (voir chapitre III). La distance entre les sites octaédriques est donc la même pour les différentes compositions. Nous pouvons donc considérer que les différences de conductivité entre échantillon sont dues à leur composition et à leur distribution cationique. De nombreux auteurs <sup>[26-27]</sup>, suggèrent que la conductivité à température ambiante des ferrites est proportionnelle au nombre de paires cationiques dans les sites octaédriques. Appliqué aux valeurs de conductivité obtenues, cela reviendrait à dire que le nombre de paires  $[\text{Co}^{2+} \text{Fe}^{3+}]$  sur les sites octaédriques est le plus important pour  $x=1.2$ , et décroît légèrement pour  $x=1$  et  $1.8$ .

A haute température, le comportement électrique des poudres est très différent ; il y a eu transformation pendant la dernière montée en température jusqu'à  $900^\circ\text{C}$ . Afin de pouvoir interpréter les résultats SIE à haute température, les poudres étudiées ont été caractérisées par microscopie électronique en transmission et par diffraction de rayons X.

## IV.2.4 Caractérisation structurale des nanoferrites après SIE

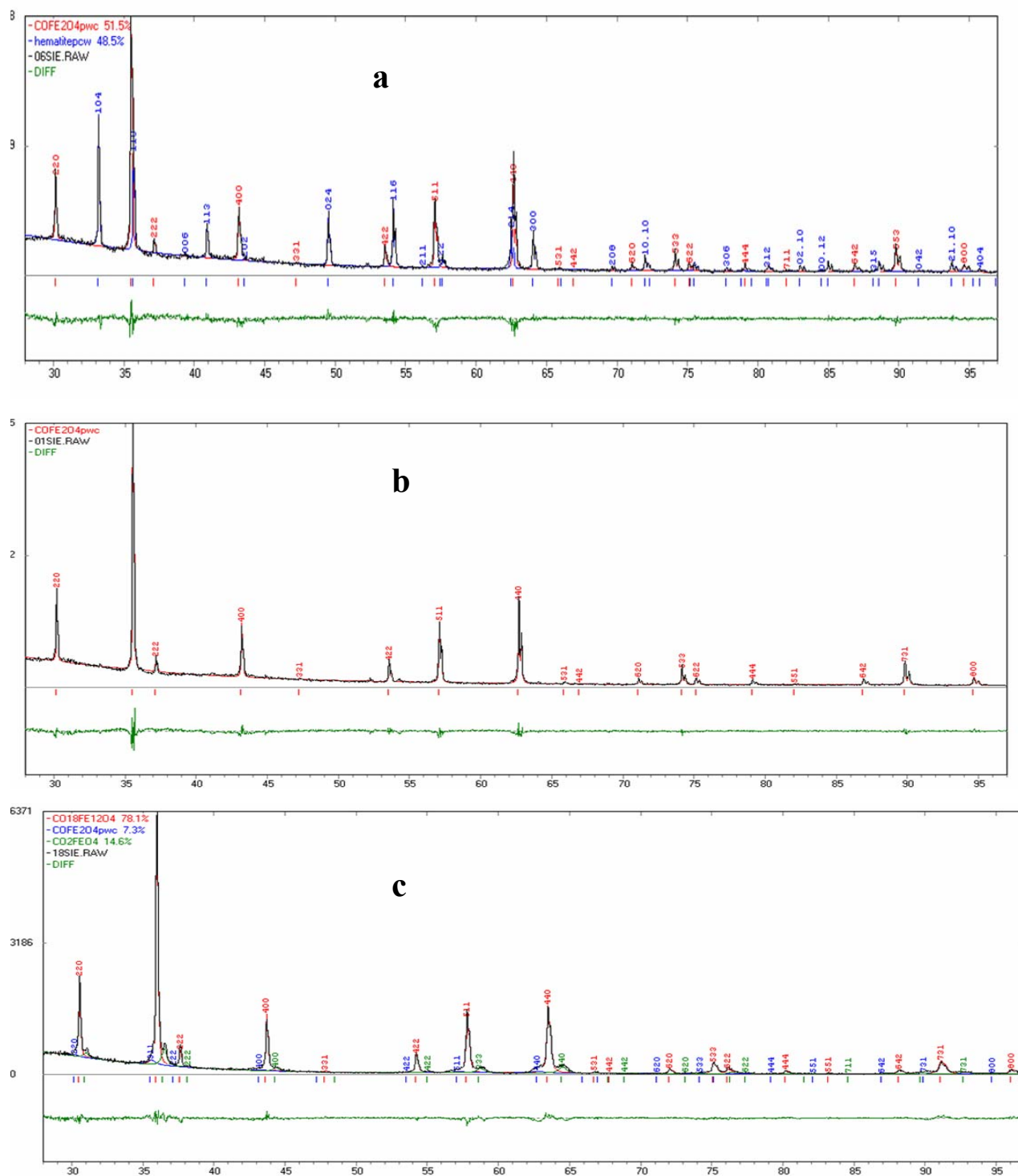
La figure IV-2-6 regroupe les résultats obtenus par microscopie électronique sur les poudres après les mesures de SIE. Les grains ont des tailles comprises entre 200 et 400 nm, donc ont fortement crus.



**Figure IV-2-6 : Images TEM après SIE ; (a)  $x=0.6$ , (b)  $x=1$ , (c) et (d)  $x=1.8$**

L'analyse EDS a mis en évidence une transformation de phase pour les poudres non stoechiométriques ( $x=0.6$  et  $x=1.8$ ). La poudre  $x=0.6$  s'est transformée en  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et un oxyde de fer pur. La poudre  $x=1.8$  est constituée de trois phases spinelles (Figure. IV-2-6c et Figure. IV-2-6d), la phase initiale  $x=1.8$  qui reste majoritaire, une phase minoritaire plus riche

en fer ( $x=1$ ) et une phase plus riche en cobalt ( $x=2.3$ ). Ces résultats ont permis d'affiner les diagrammes RX des poudres après SIE (figure IV-2-7) correspondants et d'obtenir une taille moyenne des cristallites (Williamson Hall). Les résultats sont regroupés dans le tableau IV-2-5.



**Figure IV -2-7 : Affinement des raies de diffraction par le logiciel Powdercell après les mesures SIE. Pour les échantillons ; (a)  $x=0.6$ , (b)  $x=1$ , (c)  $x= 1.8$ .**



Le diagramme RX de l'échantillon  $x=1$  (figure **IV-2-7b**) s'indexe parfaitement dans la phase  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ; il n'y a donc pas eu de changement de phase pour cet échantillon. Par contre la taille des grains a augmenté, et les observations TEM montrent des grains ayant des tailles variant de 200 à 500 nm (Figure **IV-2-6b**), l'affinement du diagramme de diffraction de rayons X donne une taille moyenne, cohérente avec les résultats TEM, de 270 nm. L'échantillon  $x=0.6$  a subi une transformation de phase en température ; le diagramme RX montre la présence de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en plus de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Ces deux phases ont des tailles de grains similaires, variant entre 200 et 400 nm. (Figure **IV-2-6a**). L'affinement du diagramme RX avec ces deux phases indiquent une proportion presque égale des deux phases et une taille de cristallites plus faible de l'ordre de 140 nm.

X	phase	% phase	$R_{wp}$ (%)	a (nm)	D (nm)
0.6	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	52	11.2	0.83854	140
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	48			180
1	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	100	10.6	0.83852	270
1.8	$\text{Co}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$	78	14.2	0.82921	NA
	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	7		0.83811	30 nm
	$\text{Co}_{2.3}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$	15		0.81800	30 nm

**Tableau IV-2-5 : Résultats des affinements de diagramme de diffraction de rayons X. Phases en présence et pourcentages, taille moyenne des cristallites, paramètre de maille.**

Le diagramme RX de l'échantillon  $x=1.8$  semble être globalement celui d'une phase spinelle, mais l'affinement avec une seule phase ne donne pas de bons résultats. L'hypothèse de trois phases spinelles avec des concentrations en cobalt différentes, et des tailles de grains différentes, permet d'affiner le diagramme RX. Un tracé de WH ne donne rien en ce qui concerne la phase  $x=1.8$ , les grains doivent être trop grands ; en effet, lorsque les grains ne sont pas nanométriques, la contribution instrumentale à la largeur des pics n'est plus négligeable ; il est alors nécessaire de connaître avec précision cette contribution instrumentale. Les images TEM montrent des grains de taille allant jusqu'à 500 nm.

Les grains de composition  $x=1$  et  $x=2.3$  sont beaucoup plus petits, avec des tailles de l'ordre de 50-100 nm en TEM (Figure **IV-2-6c**), et une taille moyenne de 30 nm par diffraction de RX.

Globalement, les grains sont devenus submicroniques, passant d'une taille moyenne de 4-7 nm à 200 nm. Alors qu'à basse température ( $<500^{\circ}\text{C}$ ) la contribution intragranulaire est prépondérante, à haute température, la contribution des zones intergranulaires diminue. On mesurerait alors des valeurs de conductivités et d'énergie d'activation correspondant aux grains.

## IV. 3. Etude des propriétés magnétiques

Dans cette partie, nous présentons les propriétés magnétiques des nanoparticules des ferrites de type spinelle élaborées. La corrélation étroite entre les propriétés magnétiques, la morphologie et la microstructure des échantillons est discutée tout au long de ce chapitre. Nous présentons ici, les principaux résultats de la caractérisation magnétique des quatre types d'échantillons correspondant à quatre compositions différentes de cobalt.

### IV.3.1. Mesures « ZFC » « FC »

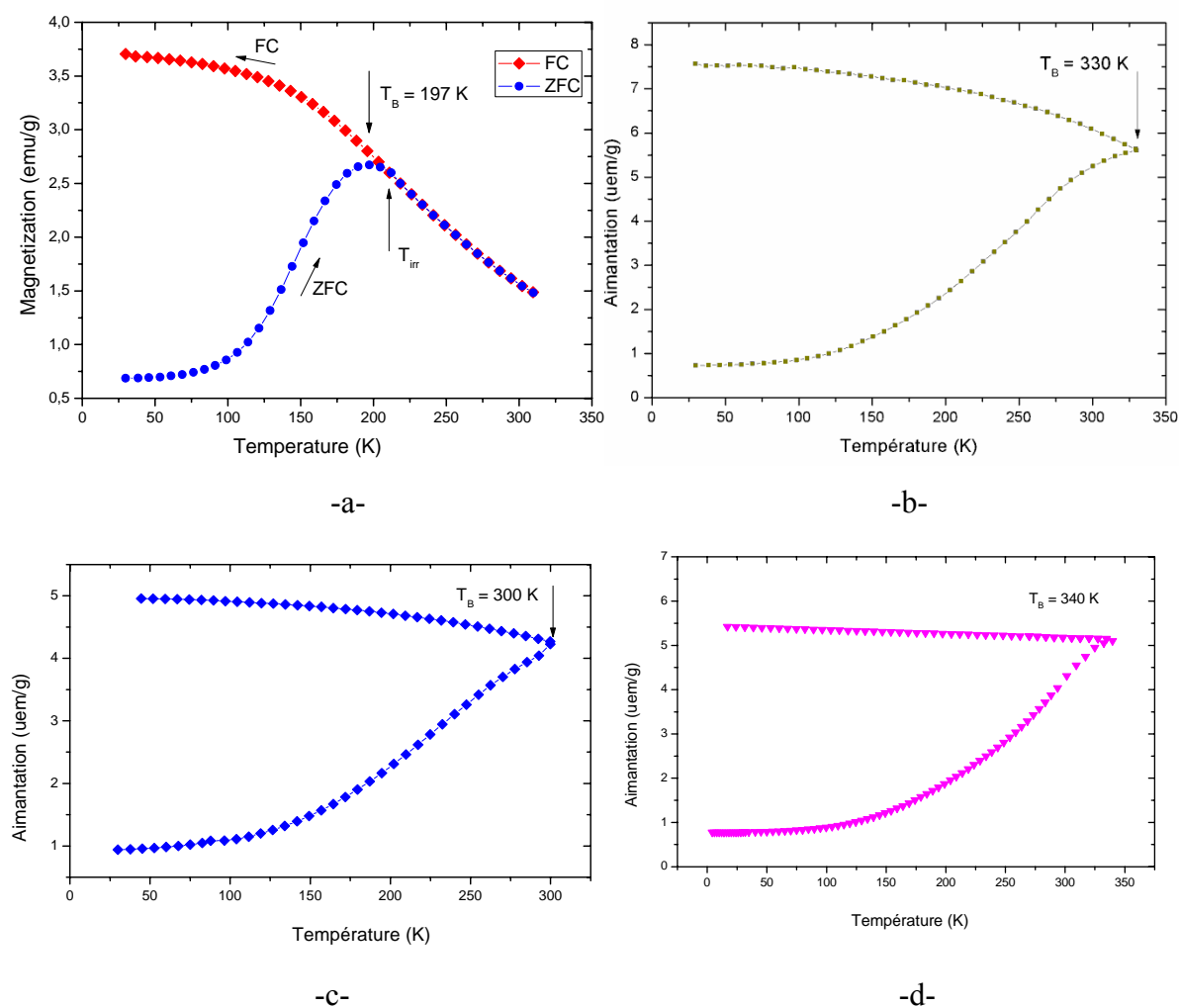
Les mesures suivant les procédures dites « Field-Cooled » (FC) et « Zero-field-cooled » (ZFC) à faible champ magnétique sont très utiles pour mettre en évidence le superparamagnétisme. Ces mesures permettent de mettre en évidence les propriétés d'irréversibilité en dessous d'une certaine température, la température de blocage  $T_B$  qui est corrélée au temps caractéristique de mesure.

Le protocole utilisé pour les mesures ZFC-FC consiste à mesurer deux courbes d'aimantation telles que nous l'avons décrit dans la chapitre II. Lors du refroidissement de l'échantillon pendant une mesure ZFC, l'aimantation de chaque particule est bloquée dans une direction aléatoire et le moment magnétique total de l'assemblée de particules est nul. Lorsque la température  $T$  augmente, les particules, dont la barrière d'énergie  $E_B$  séparant les deux directions stables de l'aimantation est proche de l'énergie thermique  $k_B T$ , vont progressivement orienter leur aimantation dans la direction du champ magnétique appliqué. On observe alors une augmentation du moment magnétique mesuré jusqu'à une valeur maximale pour la température  $T_{\max}$ . Cette température est égale, par convention, à la température de blocage  $T_B$ . Ensuite, l'agitation thermique devient suffisante pour entraîner une fluctuation de la direction de l'aimantation des particules, et on observe une décroissance du moment magnétique. À la température  $T_0$ , les courbes ZFC et FC se rejoignent, indiquant que le système est en équilibre thermique au-delà de cette température.

Une distribution de volume de particules donne une distribution de ces valeurs, donc des courbes adoucies.

### IV.3.2. Résultats et discussions

Les courbes ZFC et FC des échantillons  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  élaborés avec différents teneurs en cobalt ( $x = 0,6, 1, 1,2, 1,8$ ) sous un champ de 100 Oe en fonction de la température sont représentées sur la figure IV-3-1. Une observation de ces courbes met clairement en évidence l'existence de phénomène d'irréversibilité entre les branches FC et ZFC pour tous les échantillons, ce qui est typique d'un comportement superparamagnétique pour lequel chaque particule de la poudre se comporte comme un seul domaine magnétique.



**Figure IV-3-1 : Variation de l'aimantation des nanoparticules de ferrites  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  en fonction de la température lors de mesures ZFC-FC : a-  $x=1.8$ , b-  $x=1.2$ , c-  $x=1$  et d-  $x=0.6$ .**

Nous remarquons aussi que les courbes ZFC présentent des "pics" qui indiquent la transition entre l'état bloqué et l'état non bloqué. Un pic assez prononcé est observé dans l'échantillon

correspondant à une teneur en cobalt de 1,8. Il devient de plus en plus large pour des taux de cobalt moins importants. En réalité, le principal facteur influant sur ce type de mesure c'est l'effet de taille et en particulier la distribution des tailles. Celle-ci, si elle est importante elle induit une large distribution des temps de relaxation pour les états magnétiques métastables. Or, d'après l'étude de la morphologie des échantillons étudiés et les distributions de la taille présentées dans le chapitre III de ce mémoire, c'est l'échantillon où la composition en cobalt est de 1,8 qui correspond au plus faible écart à la taille moyenne.

Le maximum observé en mode ZFC correspond à la température de blocage  $T_B$  des particules. Au dessus de  $T_B$ , l'assemblée des nanoparticules se trouve donc à l'état superparamagnétique et en dessous les nanoparticules sont à l'état ferrimagnétique.

Si l'on se concentre sur un échantillon donné, celui correspondant à un taux de cobalt de  $x = 1,8$  par exemple (figure **IV-3-1a**), nous remarquons l'existence d'une légère distribution de température de blocage (le maximum de la courbe ZFC n'est pas confondu avec le point d'intersection entre les courbes en mode ZFC et FC). Ceci est dû à la variation de tailles autour de la taille moyenne des particules au sein du même échantillon: la plus grande température de blocage correspond à la plus large particule et la faible température de blocage  $T_B$  correspond à la plus petite. Les mêmes constatations sont valables pour les autres échantillons, mais vu que  $T_B$  est supérieure ou égale à la température ambiante dans ces cas et vu la limitation imposée par l'expérience, il ne nous a pas été possible d'augmenter davantage la température pour affiner ce comportement et accéder de façon plus précise à  $T_B$ .

Lorsqu'on compare maintenant la valeur de la température de blocage  $T_B$  pour les quatre échantillons étudiés, nous remarquons qu'elle se trouve au voisinage de la température ambiante ; elle vaut 340K, 300K et 330K respectivement pour les compositions  $x = 0,6$ , 1, et 1,2. Par contre, pour une teneur en cobalt égale à 1,8,  $T_B$  est nettement inférieure valant 197 K. Cette variation plus ou moins complexe de  $T_B$  est sans doute en relation avec la taille individuelle des particules, la distribution en tailles pour chaque échantillon ainsi que leur forme. En effet, l'étude systématique menée sur la mesure des tailles des particules présentée dans le chapitre III, a montré que la taille moyenne des nanoparticules est de 7,2 nm pour  $x = 0,6$ , 6,8 nm pour  $x = 1$ , 5,4 nm pour  $x = 1,2$  et 4,3 nm pour  $x = 1,8$ . Les observations par microscopie électronique en transmission ont montré aussi que ces nanoparticules ont des formes pratiquement sphériques sauf pour la composition  $x = 1,8$  où elles ont des formes très irrégulières. Ainsi, si l'on se limite à un effet de taille ou/et de forme de particules, l'échantillon de composition  $x = 1,2$  aurait une température de blocage inférieure à 300K, ce qui n'est pas le cas ici. Il apparaît donc qu'il ne s'agit pas uniquement d'un effet de taille mais

aussi d'une déviation plus ou moins importante de la distribution cationique des ions  $\text{Co}^{2+}$  en sites octaédriques B pour les différents échantillons. En effet, ces ions en sites B possèdent un fort couplage spin-orbite origine d'une forte anisotropie magnétocristalline [28] qui peut influencer sur la température de blocage des nanoparticules.

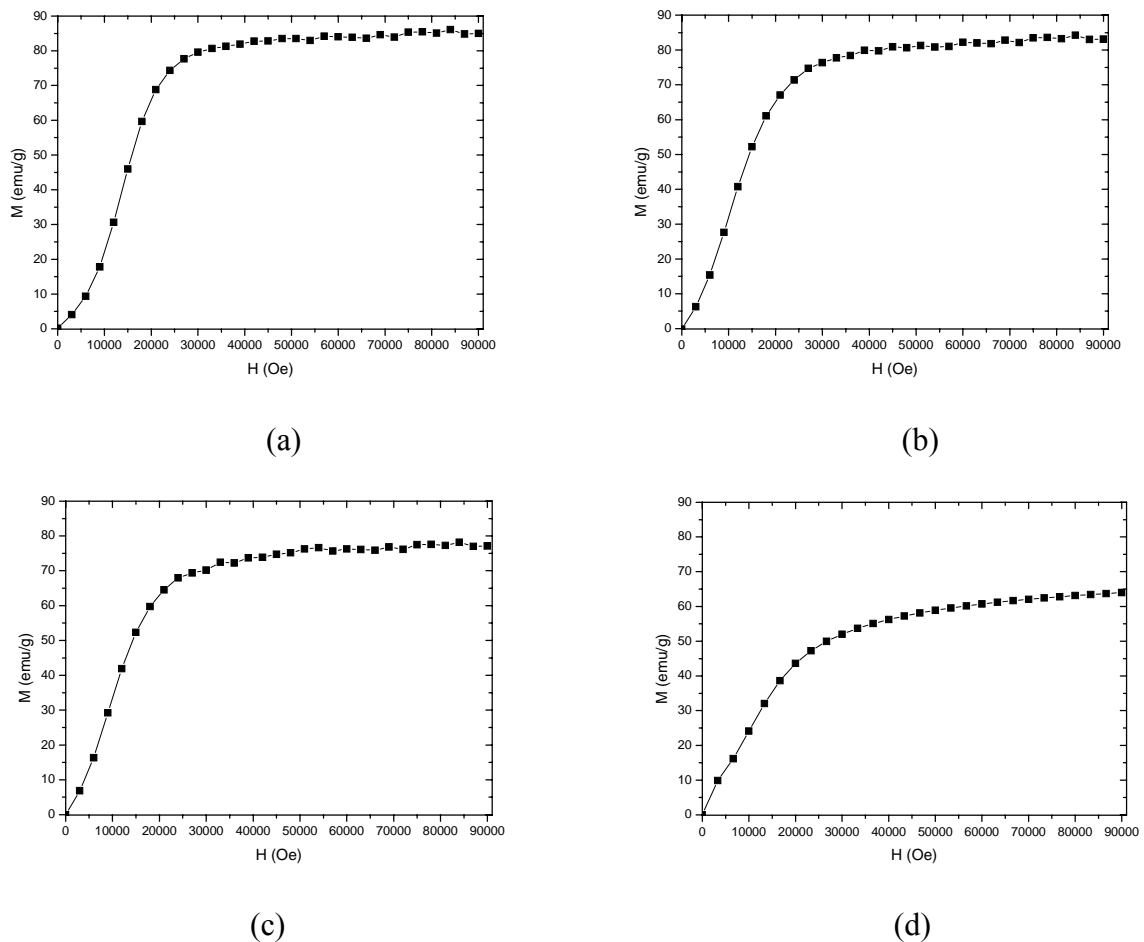
Nous voudrions signaler que dans la littérature, plusieurs valeurs de température de blocage ont été enregistrées pour différentes compositions en cobalt, dont la plus étudiée correspond à  $x = 1$ . Ces études montrent que  $T_B$  dépend aussi de la méthode d'élaboration des nanoparticules : pour une teneur en cobalt donnée et pour une taille moyenne donnée, donc pour un volume donné,  $T_B$  peut prendre des valeurs différentes selon la méthode utilisée dans leur préparation. Une valeur de la température de blocage égale à 350K (comparable à la notre) a été obtenue par P.P.Vaishnav et al [29] qui avaient étudié des poudres de ferrites de teneur en cobalt valant  $x = 0,6$  élaborées en effectuant un mélange de résine de polystyrène réticulé sulfonés avec des solutions aqueuses à base de chlorure de fer. F.Bensebaa et al. [30] ont montré une valeur de température de blocage de 195K pour une assemblée de nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de taille moyenne égale à 5 nm élaborées par co-précipitation suivie d'un chauffage microondes. Hanh et al. [31] observent aussi, pour une taille des particules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  égale à 4 nm élaborées par hydrolyse forcé, une température de blocage égale à 180 K. S. Ammar et al. [32] montrent une température de blocage de l'ordre de 300K, pour une taille de particules égale à 5,5 nm élaborées par hydrolyse dans un milieu polyol. Par la même technique d'élaboration, ils obtiennent une  $T_B$  de 267 K avec des particules de 5 nm de diamètre [33, 34]. Dans leur interprétation, ces auteurs expliquent l'augmentation de  $T_B$  trouve des origines liées, entre autres, à l'augmentation du nombre d'ions  $\text{Co}^{2+}$  dans les sites octaédriques. Une explication analogue a été avancée par A. Franco Jr [35]. K.Maaz et al. [36] montrent, de leur côté, que la température de blocage augmente avec la taille des particules, ils expliquent que les grosses particules semblent être bloquées à des températures élevées par rapport aux petites particules. Pour les grosses particules, le grand volume provoque une augmentation de l'énergie d'anisotropie qui diminue d'un saut à travers la barrière d'énergie et donc le blocage est décalé vers les hautes températures.

Par conséquent, la température de blocage n'est pas uniquement influencée par la taille des particules mais également par plusieurs facteurs intrinsèques qui comprennent principalement l'anisotropie magnétocristalline, l'anisotropie de surface et de forme et des facteurs extrinsèques qui sont généralement liés à l'interaction entre les particules [32]. Afin d'avoir une interprétation plus précise quant à la distribution cationique, une étude par Spectroscopie Mossbaure est indispensable.

### IV.3.2.a. aimantation à saturation

La courbe de première aimantation est une propriété magnétique importante des substances ferrimagnétiques. En effet, si on applique un champ à un matériau, on modifie la répartition des domaines par déplacement des parois et il en résulte une variation d'aimantation. Cette courbe présente une décroissance de sa pente qui finit par s'annuler. La valeur de l'aimantation à saturation ( $M_s$ ) est obtenue lorsque tous les spins sont parallèles.

Les courbes de première aimantation des différents échantillons correspondant aux teneurs en cobalt  $x = 0,6, 1, 1,2$  et  $1.8$  ont été mesurées à 10 K sous un champ magnétique variant entre 0 et un maximum de 90 kOe, valeur suffisante pour atteindre la saturation de nos échantillons. Le comportement de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour les quatre échantillons est représenté sur la figure IV-3-2.



**Figure IV-3-2:** Courbes de premières aimantations des différents échantillons  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ; (a)  $x=0.6$ , (b)  $x=1$ , (c)  $x=1.2$ , (d)  $x=1.8$ .

L'aimantation à saturation a été déterminée à partir de la courbe de première aimantation en utilisant la loi d'approche à la saturation suivante :

$$M(H) = M_s + a/H^2$$

Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans le tableau **IV-3-1**.

Echantillons $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	x = 0,6	x = 1	x = 1,2	x = 1,8
$M_s$ (emu/g)	86	84	78	66

**Tableau IV-3-1 : Valeurs de l'aimantation à saturation pour différents échantillons**

Nous constatons que la valeur de l'aimantation à saturation diminue lorsque la teneur en cobalt augmente. Nous pouvons conclure comme première interprétation que la valeur de l'aimantation à saturation dépend de la composition stœchiométrique. Dans la littérature des résultats similaires ont été obtenus par divers travaux. A. Franco et al.<sup>[35]</sup> ont étudié des nanopoudres de ferrite de cobalt  $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$  de même composition élaborées par la méthode de combustion. Ils constatent qu'à T 340K la valeur de  $M_s$  décroît lorsque la quantité de cobalt augmente : pour x = 0,8 et x = 1,  $M_s = 79\text{emu/g}$  et  $M_s = 73\text{emu/g}$  respectivement. Ils ont expliqué cette réduction de l'aimantation à saturation pour les nanoparticules par rapport à l'état massif (où  $M_s = 80.8\text{emu/g}$  à T=340K pour  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  à l'état massif) par des distorsions structurales et la présence des impuretés d'oxydes de cobalt et hématite. Même chose déduite par R. Betancourt-Galindo et al.<sup>[37]</sup> Victoria et al.<sup>[38]</sup> ont constaté que pour une composition de x=0,4, l'aimantation à saturation est plus grande que pour x = 0,6, ce qui serait dû à une grande taille des particules et à la faible quantité en cobalt. S. Ammar et al.<sup>[32]</sup> ont obtenu une valeur d'aimantation à saturation égale à 85.1 emu/g à T=5K, qui proche du cas du massif (80-93emu/g). Cette valeur élevée pour les nanoparticules indique qu'ils sont presque magnétiquement monodomaines ordonnés. K. Zhang et al.<sup>[39]</sup> ont montré que pour des nanoparticules de ferrites de cobalt de taille 5 nm préparées par la méthode de co-précipitation sous champ magnétique avec différents traitements thermiques, l'aimantation à saturation est égale à 6emu/g à 300 K qui est inférieure à l'état massif (74emu/g), ils ont lié cette réduction à la formation de petites cristallites nanométriques et des déformations résiduelles lors de la synthèse. N. Moumen et al.<sup>[40]</sup> ont obtenu une valeur de  $M_s$  égale à 50emu/g à T=10K pour des particules de taille 5 nm. F.Bensebaa et al.<sup>[30]</sup> ont montré que pour des nanoparticules de ferrites de cobalt préparées par la méthode de co-précipitation de taille 5 nm, la valeur de  $M_s$



est égale à 105 emu/g à 10K qui est plus grande que celle du massif. Ahn et al. <sup>[41]</sup> ont obtenu pour des particules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de diamètre 5 nm, une valeur de  $M_s$  égale à 93.9emu/g à 5K et 80.8emu/g à 300K. L.D.Tung et al. <sup>[42]</sup> ont trouvé une valeur de  $M_s$  égale à 67,95 emu/g pour des nanoparticules de taille 3.3 nm.

Ainsi, dans le cas des particules nanométriques de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  différentes valeurs d'aimantation à saturation ont été rapportées par plusieurs auteurs. La raison de la diversité de ces résultats est que les propriétés magnétiques des nanoparticules dépendent de la taille des particules et de la méthode de préparation. Cette diversité est très probablement liée principalement à une répartition cationique différente entre les deux sites A et B de la structure spinelle. Néanmoins, nous pouvons dire que d'après les études bibliographiques, l'aimantation à saturation diminue généralement avec la taille des particules, ce qui est en accord avec nos résultats. Nous constatons que pour les petites particules, l'aimantation à saturation a une valeur faible (66emu/g pour  $D = 4$  nm) par rapport à l'état massif (90emu/g à 10K) <sup>[30]</sup> tandis que les grandes particules ont des valeurs de  $M_s$  proche du massif (86emu/g,  $D = 7,5$  nm).

En revanche, une telle diminution est rapportée comme étant généralement due au désordre structural. En effet, les particules possédant le plus grand désordre semblent être celles ayant la plus faible aimantation et la plus petite température de blocage. Le désordre va principalement affecter la couche superficielle des particules. Ce désordre structural va être accompagné d'un désordre magnétique dû à un défaut d'alignement des spins par rapport à la direction de l'aimantation globale de la particule ce défaut d'alignement est appelé « Canting de spin » <sup>[30]</sup>. Ce désordre de spin est déduit par la réduction de taille et le fait qu'un grand nombre d'atomes va se trouver en surface. Leur environnement magnétique sera donc frustré par rapport au matériau massif, plus le désordre de spin augmente, plus la valeur de moment magnétique diminue. Une étude par Spectroscopie Mossbauer sous champ magnétique serait très utile pour confirmer ou infirmer cette constatation.

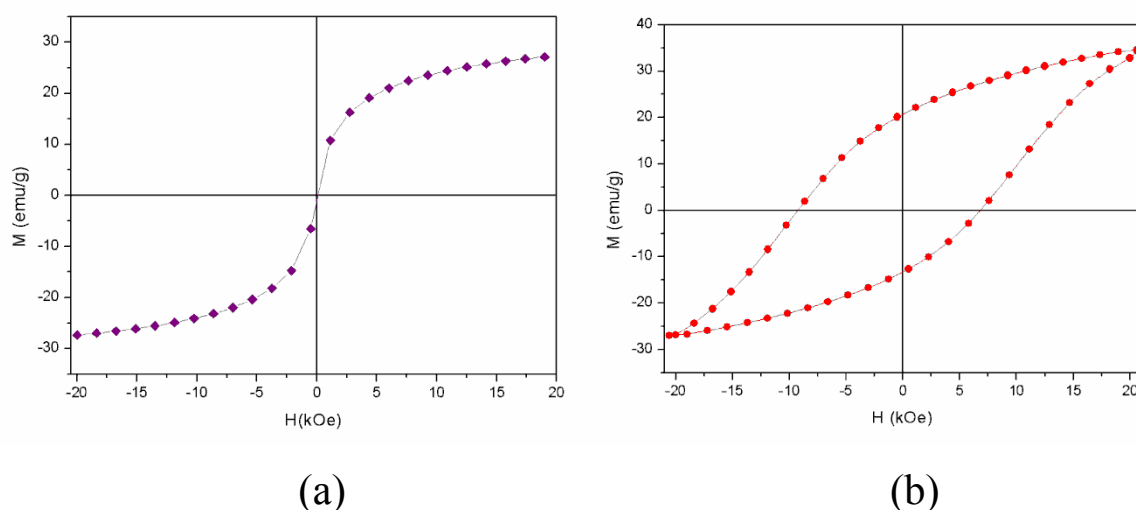
#### **IV.3.2.b. Cycles d'hystérésis**

Un cycle d'hystérésis représente la réponse d'un matériau à un champ appliqué. Il donne les caractéristiques magnétiques de l'échantillon. Nous avons effectué des mesures magnétiques à des températures de 10 et 300K en appliquant un champ variant entre 0 et 20 kOe. A titre d'exemple, la figure **IV.3.5** montre le comportement de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué  $M(H)$  pour l'échantillon où la teneur en cobalt vaut  $x=1.8$ . Comme prévu, la courbe d'aimantation présente un cycle d'hystérésis de type « S » c'est-à-dire aucun cycle d'hystérésis n'est observé à  $T = 300$  K (Figure **IV.3.3a**) indiquant que les

nanoparticules magnétiques sont dans l'état superparamagnétique, ce qui est prévisible vu que  $T > T_B$ . La courbe est complètement réversible et peut être décrite par la fonction de Langevin. Un cycle d'hystérésis nettement ouvert est observé à  $T=10K$ , en accord avec l'existence d'un ordre ferrimagnétique de ces particules monodomaines en dessous de la température de blocage (Figure IV-3-3b). A fort champ, 20 kOe, les valeurs atteintes par l'aimantation à haute température, notamment à 300 K, sont bien inférieures à celles mesurées à 10 K à cause des fluctuations thermiques.

Nous remarquons aussi que le champ coercitif est très élevé à basse température. Des résultats similaires ont été observés pour des nanoparticules de ferrite de cobalt par Ahn et al. [41]. Le champ coercitif ne résulte pas d'une anisotropie de forme des particules mais de l'anisotropie magnétocristalline induite en particulier par les ions  $Co^{2+}$ . D'après la littérature, le champ coercitif croît lorsque la teneur en cobalt augmente. Pour l'échantillon riche en cobalt  $x=1.8$ , la valeur obtenue est environ égale à 8 kOe. Cette valeur est en accord avec les résultats de M. Takahashi [43] qui avait aussi étudié des poudres de même composition. Il considère que lorsque le nombre d'éléments cobalt par unité formulaire augmente, l'anisotropie magnétocristalline dans le matériau augmente.

Nous constatons aussi que le rapport  $M_r/M_s$  à 10K de l'échantillon  $x=1.8$  est égal à 0.48 qui est presque égal à la valeur théorique de 0.5 caractéristique des particules monodomaines uniaxiales sans interaction avec une orientation aléatoire des axes de facile aimantation.



**Figure IV-3-3 : Cycles d'hystérésis de l'échantillon  $Co_{1.8}Fe_{1.2}O_4$  enregistrés à 300K (a) et 10K (b)**

### IV.3.2.c. Constante d'anisotropie

Ayant déterminé les températures de blocage pour les différents échantillons, les volumes des nanoparticules de ferrites de cobalt déduites des études par microscopie électronique en transmission et sachant la relation qui relie ces paramètres à la constante d'anisotropie,  $25k_B T_B \approx KV$ , il nous est possible d'estimer la constante d'anisotropie pour chacun des échantillons étudiés. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV.3.2.

X	0.6	1	1.2	1.8
T <sub>B</sub>	340	300	330	197
K (erg/cm <sup>3</sup> )	6,5 10 <sup>6</sup>	7,2 10 <sup>6</sup>	1,3 10 <sup>7</sup>	2,1 10 <sup>7</sup>

**Tableau IV-3-2 : Constantes d'anisotropie pour les différents échantillons**

Pour les échantillons  $x = 0,6, 1$  et  $1,2$  la valeur de la constante d'anisotropie est comparable avec celle à l'état massif (comprise entre  $2,1$  et  $3,9 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ ). Ce résultat est en accord avec celui trouvé par A. Virden et al. [44]. Par contre, pour l'échantillon où la teneur en cobalt est de  $x = 1,8$ , une plus forte constante d'anisotropie est enregistrée. Ceci serait dû d'une part à la contribution supplémentaire d'anisotropie de surface et à l'effet de taille [40, 44], et d'autre part à la présence d'une population augmentée des ions  $\text{Co}^{2+}$  dans les sites octaédriques [35].

Ces valeurs estimées montrent que la constante d'anisotropie diminue lorsque la taille des particules augmente. Les grosses particules, non seulement ont une faible surface pour interagir, mais aussi la fraction de la surface en contact avec d'autres particules devient plus petite [35]. Autrement dit, lorsque les particules sont très petites, la plupart des atomes se trouvent en surface entraînant de fortes modifications des propriétés magnétiques et électroniques.

### IV.3.2.d. Mesures de Susceptibilité :

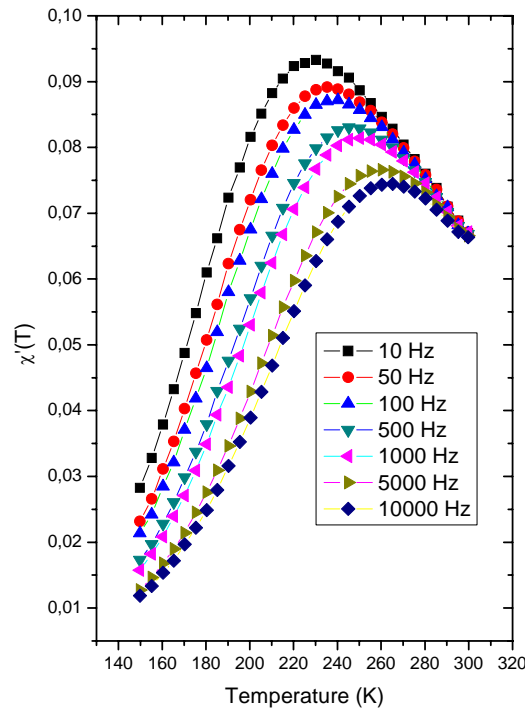
D'autres méthodes de détermination de constante d'anisotropie sont basées sur l'analyse de courbes de susceptibilité alternative.

Des mesures donnant l'évolution de la susceptibilité alternative en fonction de la température ont été effectuées sur l'échantillon  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  avec  $x = 1,8$  (c'est le seul échantillon qui se prête à ce type de mesure compte tenu de sa température de blocage relativement basse). Ces mesures dynamiques de l'aimantation sont réalisées sous un champ

magnétique alternatif faible appliqué à des fréquences comprises entre 10 Hz et 10 kHz. Le comportement dynamique de l'aimantation, caractérisé notamment par sa susceptibilité alternative peut ainsi être déterminé. On peut noter que les courbes de ZFC/FC s'apparentent à la composante en phase de la susceptibilité pour un temps de mesure  $\tau_m=100s$ . J. L. Dormann et al <sup>[45]</sup> ont estimé la valeur du temps de relaxation limite  $\tau_0$  à partir des courbes de  $\chi'(T)$  obtenues pour différentes fréquences d'excitation. La dépendance entre temps de mesure et température de blocage est ajustée d'après la relation de Néel :

$$\ln(\tau_m) = \ln(\tau_0) + \frac{KV}{k_B T}$$

L'un des intérêts majeurs de ces mesures de susceptibilité alternative est de permettre d'étudier la variation de la température de blocage avec la fréquence de mesure. Nous avons donc choisi une gamme de température large de 140 à 300 K comprenant la température de blocage de 200 K déterminée par mesure ZFC/FC, pour suivre cette évolution. Les courbes de mesurées à différentes fréquences sont représentées sur la figure IV.3.4.



**Figure IV.3.4. Evolution de la susceptibilité en fonction de la température**

Les courbes  $\chi'(T)$  présentent, tout comme la courbe ZFC/FC, un maximum au niveau de la température de blocage des particules. Conformément au modèle de Néel, nous observons un

décalage de la température de blocage avec le temps de mesure  $\tau_m = 1/f$

$$T_B = \frac{KV}{\ln(\tau_m/\tau_0)k_B}.$$

Les valeurs de température de blocage estimées à partir des courbes  $\chi'(T)$  sont reportées dans le tableau IV. En fonction des fréquences de mesure.

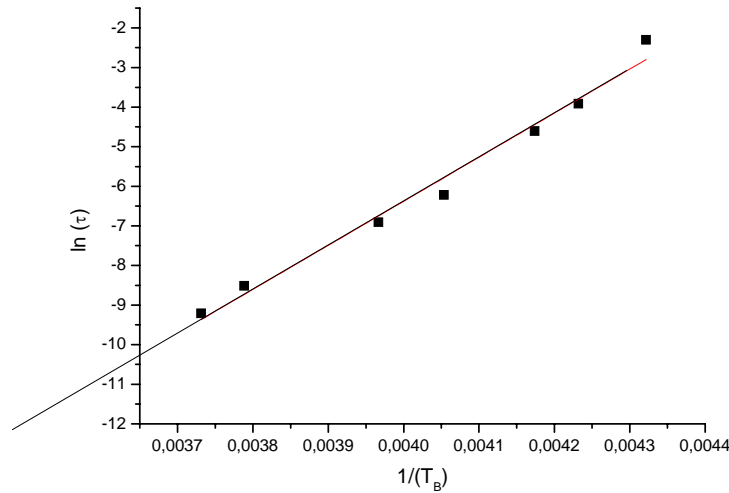
$f(\text{Hz})$	10	50	100	500	1000	5000	10000
$\ln(\tau_m)$ (s)	-2.3	-3.9	-4.6	-6.2	-6.9	-8.5	-9.2
$T_B(\text{K})$	231.5	239.6	242.6	251	254.5	264	268.7

**Tableau IV-3.3 : Température de blocage estimée pour x=1.8**

A  $T_B$ , le temps de relaxation des particules  $\tau$  est égal au temps de mesure  $\tau_m$  : les nanoparticules sont à la transition entre les comportements superparamagnétique et ferromagnétique. Si nous reportons la dépendance du temps de relaxation des particules résonnantes, *i.e.* telles que  $T=T_B$ , nous pouvons estimer les valeurs de temps de relaxation limite et d'énergie de barrière  $E_B = KV$  à partir de la relation ci-dessus. L'ajustement de nos points expérimentaux avec cette relation, nous conduit à une constante de temps déterminée comme l'ordonnée à l'origine (figure IV.3.5) ( $\ln(\tau_0) \approx -50$ ) soit environ  $\tau_0 \approx 10^{-23}$  s.

Cette valeur est très faible en comparaison des  $10^{-9}$  à  $10^{-10}$  s généralement trouvés. D'après Dormann et al.<sup>[45]</sup>, elle n'a d'ailleurs pas de vrai sens physique. La présence d'interactions magnétiques entre particules modifie, en effet, la loi d'Arrhenius et conduit à un comportement non linéaire ( $\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + E_B/k_B(T - \theta)$ ,  $\theta$  étant une température d'interaction effective). Ainsi, l'interprétation devient complexe et le modèle présenté par Dormann-Bessais-Fiorani<sup>[46]</sup> doit être appliqué afin de prendre en compte les interactions dipolaires entre nanoparticules.

Cependant, nous remarquons que la déviation du comportement des particules par rapport au modèle linéaire n'est vraiment marquée que pour des temps de mesure courts, soit des fréquences supérieures au MHz. Nous pouvons donc considérer que pour les fréquences de mesures utilisées, cette déviation est négligeable. Ainsi, bien que le temps de relaxation limite  $\tau_0$  marqué par les interactions, nous considérons le modèle linéaire valide dans le domaine de notre étude.



**Figure IV.3.5 : Dépendance thermique du temps de relaxation**

Par ailleurs, l'énergie de barrière  $E_B/k_B$ , déterminée comme la pente de la régression linéaire, nous permet d'estimer la constante d'anisotropie  $K$  à partir de la relation :  $K = E_B k_B / V$ , le volume  $V$  étant pris comme le volume moyen d'une nanoparticule, supposée sphérique, estimé à partir des mesures effectuées par microscopie électronique en transmission.

Nous obtenons une valeur de la constante d'anisotropie de l'ordre de  $K = 4.5 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$  qui est comparable à celle trouvée par L.D.Tung et al. <sup>[15]</sup>. Par contre, cette valeur est supérieure à celle des ferrites à l'état massif. L'augmentation de  $K$  s'explique d'une part par le fait que le volume obtenu par MET sous estime la contribution des grosses particules, et d'autre part par la contribution d'anisotropie uniaxiale générée par des contraintes internes des nanoparticules qui n'ont pas réellement une forme sphérique. Par ailleurs, en comparant ce résultat, trouvé à partir de l'étude dynamique de la susceptibilité, à celui trouvé dans le tableau IV-3-2 pour la composition  $x=1,8$ , nous constatons qu'elle est pratiquement doublée. Cette différence serait due au fait que dans les résultats figurant dans ce tableau ont été trouvés en considérant l'approximation  $25k_B T_B \approx K V$ , qui est plutôt valable pour des particules sans interactions.

## IV. 4.Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons regroupé les résultats concernant les propriétés catalytiques, électriques et magnétiques des nanopoudres présentées dans ce travail. Nous avons montré que ces ferrites de cobaltes sont de bons candidats pour la catalyse. Ces mesures ont mis en évidence l'oxydation de  $\text{CH}_4$  en  $\text{CO}_2$  après passage sur le catalyseur pour tous les

échantillons. L'efficacité catalytique est maximale et l'énergie d'activation est la plus faible pour l'échantillon  $x=1.8$  ; ceci est lié à la plus grande surface spécifique, et au plus fort taux de sites actifs pour cette composition. L'évolution de la conductivité électrique des nanopoudres synthétisées montre que la conductivité croît lorsque la température augmente, ce qui montre le caractère semi-conducteur de nos ferrites de cobalt.

L'étude des propriétés magnétiques de ces nanopoudres montre qu'elles présentent un comportement superparamagnétique avec une température de blocage,  $T_B$  légèrement supérieure à la température ambiante sauf dans le cas où le taux de substitution du cobalt est  $x=1.8$ , pour lequel  $T_B$  est de l'ordre de 200 K. Ce comportement est dû principalement à un effet de taille et de forme, et à une distribution cationique différente entre les deux types de sites tétraédriques et octaédriques de la structure spinelle.

# Références

- [1] J.-P. Jacobs, A. Maltha, G.H. Reintjes, J. Drimal, V. Poncet, H. H. Brongersma, *J. Cat.* **147**, 294 (1994).
- [2] L. Satyanarayana, K. Madhusudan Reddy, S.V. Manorama, *Mater. Chem. Phys.* **82**, 21 (2003).
- [3] D.Y. Murzin, *Chem. Eng.Sci.* **64**, 1046 (2009).
- [4] G. Evans, I.V. Kozhevnikov, E.F. Kozhevnikova, J.B. Claridge, R. Vaidhyanathan, C. Dickinson, C.D. Wood, A.I. Cooper, M.J. Rosseinsky, *J. Mater. Chem.* **18**, 5518 (2008).
- [5] H. Lynggaard, A. Andreasen, C. Stegelmann, P. Stoltze, *Prog. Surf. Sci.* **77**, 71 (2004).
- [6] S. Pengpanich, V. Meeyoo, T. Rirksomboon, K. Bunyakiat, *Appl. Cat. A* **234**, 221 (2002).
- [7] M. Bosomoiu, G. Bozga, D. Berger, C. Matei, *Appl. Catal. B* **84**, 758 (2008).
- [8] G.A. El-Shobaky, A.M. Turkey, N.Y. Mostafa, S.K. Mohamed, *J. Alloys Compd.* **493**, 415 (2010).
- [9] J. R. Macdonald (Ed.), *Impedance spectroscopy, Emphasizing solid materials and systems*, Wiley, New York, 1987.
- [10] D. Johnson, Zview, Impedance software, Version 2.1a, Scribner Associates Inc, (1990-1998).
- [11] M.R. Shoar Abouzaria, F. Berkemeier, G. Schmitz and D. Wilmer, *Solid State Ionics* **180**, 922 (2009).
- [12] C.H. Hsu and F. Mansfeld, *Corrosion* **57**, 747 (2001)
- [13] I.H. Gul, A. Maqsood, *J. Alloys Compd.* **465**, 227 (2008)
- [14] D.Emin, N.L.Huang.Liu, *phys.rev.B.***27(8)**, 4788 (1983)
- [15] H-F.Cheng, *J.Appl.Phys.* **56(6)**, 1831 (1984)
- [16] M.I.Klinger, *Phys.Status Solid B* **79**, 9 (1979)
- [17] M.I. Klinger, *J. Phys.* **C8**, 3595 (1975)
- [18] thèse el Badraoui, Université Du Sud Toulon-Var, (2005).
- [19] M. A. Gabal, S. S. Ata-Allah *J. Phys.Chem.Solids*, **65**, 995 (2004)



- [20] I.H. Gul, A.Z. Abbasi, F. Amin, M. Anis-ur-Rehman, A. Maqsood, J. Magn.Magn. Mater **311**, 494 (2007)
- [21] E.J.W.Verwey, P.W.Haayman, F.C.Romeyn, G.W.Van Oosterhout, "Controlled-valency semiconductors", Philips Res.Rep., **5**, 173 (1950)
- [22] CC Wu, S Kumarkrishanan, TO Mason, J Solid State chem, **37**, 144 (1981)
- [23] G.Radtke, communication privée
- [24] A. Casalot, J. Clavelie, P. Haggemuller, J. Phys. Chem. Solids, **34**, 347 (1973)
- [25] G. H. Jonker J.Phys.Chem.Solids, **9**, 165 (1959)
- [26] D.H. Lee, H.S. Kim, J.Y. Lee, C.H. Yo, K.H. Kim, Solid State Commun. **96**, 445 (1995).
- [27] A. Hosseinpour, H. Sadeghi, A. Morisako J.Magn.Magn.Mater, **316**, 283 (2007)
- [28] Q. Song, Z.J. Zhang, J. Phys. Chem. B **110**, 11205 (2006).
- [29] P. P. Vaishnava, U. Senaratne, E. Buc, and R. Naik, V. M. Naik, G. Tsoi and L. E. Wenger, P. Boolchand, J.Appl.Phys. **99**, 702, (2006).
- [30] F. Bensebaa, F. Zavaliche, P. L'Ecuyer, R.W. Cochrane, T. Veres, J.Colloid. Interf Sci **277**, 104 (2004).
- [31] N. Hanh, O.K. Quy, N.P. Thuy, L.D. Tung, L. Spinu, Physica B **327**, 382 (2003).
- [32] S. Ammar, A. Helfen, N. Jouini, F. Fieâvet, I. Rosenman, F. Villain, P. Molinie and M. Danot, J.Mat. Chem, **11**, 186 (2001).
- [33] L. Ben Tahar, L.S. Smiri, M. Artus, A.-L. Joudrier, F. Herbst, M.J. Vaulay, S. Ammar, F. Fiévet, Materials Research Bulletin, **42**, 6 1888 (2007).
- [34] L. Ben Tahar, M. Artus, S. Ammar, L.S. Smiri, F. Herbst, M.-J. Vaulay, V. Richard, J.-M. Grenèche, F. Villain, F. Fiévet, J.Magn.Magn.Mater, **320**, 3242 (2008).
- [35] A. Franco Jr., V. Zapf, J.Magn.Magn.Mater, **320**, 709 (2008).
- [36] K. Maaz, Arif Mumtaz, S.K. Hasanain, Abdullah Ceylan, J.Magn.Magn.Mater, **308**, 289 (2007).
- [37] R. Betancourt-Galindo, O. Aya la-Valenzuela, L.A. García-Cerda, O. Rodríguez Fernández, J. Matutes-Aquino, G. Ramos, H. Yee-Madeira, J.Magn.Magn.Mater, **294**, 33 (2005).
- [38] V. L. Calero-DdelC, C. Rinaldi, J.Magn.Magn.Mater, **314**, 60 (2007).
- [39] K. Zhang, T. Holloway, A.K. Pradhan, J.Magn.Magn.Mater, **323**, 1616 (2011).

- [40] N. Moumen and M. P. Pileni, J. Phys. Chem., **100**, 1867 (1996)
- [41] Y. Ahn, E. J. Choi , Sehun Kim , Hang Nam Ok, Mater. Lett **50**, 47 (2001)
- [42] L. D. Tung, V. Kolesnichenko, D. Caruntu, N. H. Chou, C. J. O'Connor, and L. Spinu, J. Appl. Phys, **93**, 10 (2003)
- [43] Takahashi, M. & Fine, M. E. J.Appl.Phys, **43**, 4205 (1972).
- [44] A. Virden, S. Wells, K. O'Grady, J.Magn.Magn.Mater, **316**, 768 (2007)
- [45] J. L. Dormann, F. D'Orazio, F. Lucari, E. Tronc, P. Prené, J. P. Jolivet, R. Cherkaoui, M. Noguès, Phys. Rev. B, **53** ,14291 (1996)
- [46] L. Dormann, L. Bessais, D. Fiorani, J. Phys. C, **21**, 2015, (1988).

## Conclusion et perspectives

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des nanoparticules de ferrites de cobalt ( $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ,  $x = 0.6, 1, 1.2, 1.8$ ) et nous avons étudié leurs propriétés électriques, magnétiques et catalytiques. A cet effet, nous avons développé une méthode chimique non aqueuse qui n'avait encore jamais été utilisée pour élaborer en une seule réaction solvo thermique des nanoparticules monocristalline d'oxydes mixtes. Les poudres ainsi obtenues ont été caractérisées par diffraction de rayons X et par microscopie électronique en transmission, couplée avec l'analyse EDS. Ceci nous a permis d'étudier leur morphologie, leur composition chimique, leur taille et distribution. Toutes les nanopoudres obtenues ont des tailles de particules comprises entre 4 et 7 nm en moyenne. Les plus petites sont obtenues pour la plus forte composition en cobalt ( $x=1.8$ ). Les poudres sont homogènes en composition chimique, bien que l'on observe une plus grande fluctuation en composition pour celle à forte concentration en cobalt. Concernant la structure cristallographique des nanoparticules, selon la composition, les transformées de Fourier indexées dans une maille cubique à faces centrées sont typiques d'une poudre correctement cristallisée dans la phase spinelle et confirment bien l'obtention de la phase unique de ferrites de cobalt, chaque particule étant monocristalline. Les études par diffraction des rayons X ont été réalisées de façon systématique sur tous les échantillons. Les résultats de cette analyse ont montré la présence de la phase spinelle pour tous les échantillons. Les paramètres de maille varient avec la teneur en cobalt, avec un maximum pour  $x=1$ . Les tailles moyennes des cristallites obtenues par DRX sont légèrement supérieures à celles obtenues par MET avec des valeurs comprises entre 8 et 10 nm.

Des mesures basées sur l'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (TG) ont montré que quelque soit le taux de cobalt, les nanopoudres ne s'oxydent pas sous air et en température. Nous avons conclu de cette étude que les nanopoudres des ferrites de cobalt élaborées sont stables en température jusqu'à plus de 550°C. Parallèlement avec l'étude structurale, nous avons abordé une étude des propriétés physiques des échantillons élaborés. Nous avons effectué des mesures catalytiques basées sur la spectrométrie infrarouge en présence d'un mélange air-méthane, à différentes concentrations et différentes températures. Ces mesures ont mis en évidence l'oxydation de  $\text{CH}_4$  en  $\text{CO}_2$  après passage sur le catalyseur

pour tous les échantillons. L'efficacité catalytique est maximale et l'énergie d'activation est la plus faible pour l'échantillon  $x=1.8$  ; ceci est lié à la plus grande surface spécifique, et au plus fort taux de sites actifs pour cette composition. L'évolution de la conductivité électrique des nanopoudres synthétisées a été suivie par spectrométrie d'impédance électrique en fonction de la température. Les résultats de cette étude ont montré que la conductivité croît lorsque la température augmente, ce qui montre le caractère semi-conducteur de nos ferrites de cobalt. Nous avons conclu que les différences de conductivité entre les échantillons sont dues à leurs compositions et à leur distribution cationique.

Nous avons étudié les propriétés magnétiques des nanoparticules élaborées en corrélation avec leurs caractéristiques structurales et microstructurales. Toutes ces particules présentent un comportement superparamagnétique avec une température de blocage,  $T_B$  légèrement supérieure à la température ambiante sauf dans le cas où le taux de substitution du cobalt est  $x=1.8$ , pour lequel  $T_B$  est de l'ordre de 200 K. Ce comportement est dû principalement à un effet de taille et de forme, et à une distribution cationique différente entre les deux types de sites tétraédriques et octaédriques de la structure spinelle. Grâce à la grande qualité cristalline attribuée à la méthode d'élaboration que nous avons mise au point, ces ferrites présentent une aimantation à saturation proche de celle de l'état massif. Une forte constante d'anisotropie est enregistrée pour  $x = 1.8$ . Ceci serait dû d'une part à la contribution supplémentaire d'anisotropie de surface et à l'effet de taille, et d'autre part à la présence d'une population augmentée d'ions  $\text{Co}^{2+}$  dans les sites octaédriques. Une étude par spectroscopie Mössbauer conventionnelle est indispensable pour connaître la répartition cationique exactement sur les sites octaédriques et tétraédriques. Ceci nous permettrait de mieux comprendre les comportements électriques et magnétiques de ces nanoparticules. Cette étude fait l'objet de l'une des perspectives de ce travail.

Parallèlement, nous envisageons d'effectuer des mesures de spectroscopie Mössbauer sous champ magnétique afin de conclure quant à l'effet du « spin canting » dans ces nanoparticules.

Les résultats prometteurs obtenus dans ce travail, permettent d'envisager une étude des modifications de propriétés électriques des ferrites de cobalt en présence d'un gaz. L'intégration dans un dispositif de capteur gaz nécessite le dépôt de films minces sur un substrat de silicium muni de contacts électriques. Nous avons bien démarré la mise au point de l'élaboration par spin coating de films minces de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Les premières tentatives, en utilisant des chlorures de fer et de cobalt comme précurseurs, ne se sont pas révélées

concluantes. Les films obtenus sont en général discontinus avec des zones assez épaisses. Ils ont été néanmoins caractérisés par DRX, par MET et par EDS. La ferrite spinelle avec la stoechiométrie  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a été confirmée, et la taille des grains obtenus dépend étroitement de la température de recuit des films. D'autres essais, en utilisant une solution d'acétylacétonates, se sont révélés plus intéressants. Cette dernière partie qui se rapporte à l'élaboration des films des ferrites de cobalt, mérite d'être approfondie pour réaliser des films continus et homogènes en vue d'étudier leurs propriétés catalytiques, électriques et magnétiques. Cette étape est assez complexe vu le nombre de paramètres expérimentaux qui interviennent au cours de l'élaboration. Elle fera partie des perspectives envisagées. L'optimisation de la méthode d'élaboration de films minces par « spin coating », ainsi que les tests de ces films sur un banc de mesure électrique, en présence de gaz réducteurs ou oxydants, sera réalisé.

Signalons par ailleurs, que le comportement magnétique observé sur nos échantillons ouvre de nouveaux champs d'application de ces nanomatériaux. En effet, les nanoparticules superparamagnétiques possèdent une puissance de pertes spécifiques intéressante qui se manifeste suivant deux types: pertes thermiques par relaxation de Néel et des pertes par relaxation brownienne. Ces nanoparticules magnétiques pourraient donc être utilisées dans diverses applications biomédicales notamment en tant qu'agents de contraste en IRM, mais aussi pour la vectorisation de principes actifs, le traitement d'anémie ou le diagnostic de cancer. La conception de nouvelles nanoparticules à base d'oxydes de fer comme les ferrites de cobalt permettrait d'obtenir de nouveaux agents de contraste et d'excellents candidats pour le catabolisme de tumeurs par hyperthermie.

Ces nanoparticules de ferrites peuvent aussi être utilisées dans la réfrigération magnétique qui s'appuie sur l'effet magnétocalorique (EMC).

Il semble donc que les résultats du travail mené dans le cadre de cette thèse et en particulier, la maîtrise de l'élaboration et le contrôle des tailles des particules et leur qualité cristalline à l'échelle nanométrique, avec des propriétés physiques multiples et intéressantes font de ces ferrites de cobalt un matériau multifonctionnel qui se prête bien à des études poussées dans différents domaines afin d'envisager une utilisation de ces nanoparticules et leur fonctionnalisation.

# Listes des figures

## Chapitre I

### Généralité sur les ferrites, étude bibliographique

Figure I.1 : (a) Structure cristalline du spinelle $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .....	
Figure I.1 : (b) Structure spinelle.....	
Figure I.2 : Formation d'un polaron.....	
Figure I.3: Cycle d'hystérésis.....	
Figure I.4 : Variation de l'énergie d'une particule monodomaine, sphérique, isolée en fonction de la direction de l'aimantation.....	
Figure I.5 : Comportement superparamagnétique des particules isolées dans un champ magnétique.....	

## Chapitre II

### Techniques expérimentales

Figure II.1: Schéma du dispositif d'ATD-TG couplées.....	
Figure II.2. Cellule de mesure utilisée pour la SIE.....	
Figure II.3. Photographie d'un appareil SIE.....	
Figure II.4. Diagrammes de Nyquist pour différentes natures de matériaux.....	
Figure II.5. (a) Schéma du principe du diffractomètre BRUKER-SIEMENS-D5000.....	
Figure. II.5. (b) Photographie de l'appareil RX.....	
Figure II.6 : Coupe d'une colonne de microscope électronique en transmission.....	
Figure II.7 : Modes d'observation en image et en diffraction dans un microscope.....	
Figure II.8 : Imagerie en mode : (a) champ clair ; (b) champ sombre.....	
Figure II.10. Système réactionnel.....	
Figure. II.9: Banc de mesures catalytiques IRTF.....	
Figure. II.11.: Spectres Infrarouge à Transformée de Fourier ; a) en absence du catalyseur ; b) en présence du catalyseur.....	

**Figure.II.12** : Spectre infrarouge obtenu après avoir purgé le système.....  
**Figure.II.13**: PPMS – Quantum Design" (Physical Property Measurement System).....

## Chapitre III

### Elaboration et caractérisation des nanoparticules des ferrites de cobalt

**Figure.III.1** : Organigramme de la synthèse des nanopoudres de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ .....  
**Figure. III.2** : Diagrammes de diffraction de rayons X des échantillons de nanopoudres  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ .....  
**Figure.III.3** : Affinement des raies (fonction théorique de type pseudo-Voigt) de diffraction pour l'échantillon  $x=0.6$  à l'aide du logiciel Powdercell.....  
**Figure.III.4** : Evolution de paramètre de maille en fonction de  $x$  (Co).....  
**Figure.III.5**. Représentation graphique de la relation Halder-Wagner-Langford pour tous les échantillons  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  .....  
**Figure.III.6** : Images TEM des échantillons  $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ , pour une quantité de précurseur 1g (a, b) ; pour une quantité de précurseur 5g (c, d).....  
**Figure.III.7** : Images TEM des échantillons  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , pour une quantité de précurseur 1g (a, b) ; pour une quantité de précurseur 5g (c, d).....  
**Figure.III.8** : Images TEM des échantillons  $\text{Co}_{1.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ , pour une quantité de précurseur 1g (a, b), pour une quantité de précurseur 5g(c, d).....  
**Figure.III.9** : Images TEM des échantillons  $\text{Co}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$ , pour une quantité de précurseur 1g (a) ; pour une quantité de précurseur 5g (b, c).....  
**Figure.III.10** : Histogrammes de la taille moyenne  $D$  des particules pour une quantité de précurseur 1g;  $x=0.6$ (a),  $x=1$ (b),  $x=1.8$ (c); pour une quantité de précurseur 5g;  $x=0.6$ (d),  $x=1$ (e),  $x=1.8$ (f).....  
**Figure.III.11** : Histogrammes de la taille moyenne  $D$  des particules pour  $x=1.2$  pour une quantité de précurseur ; 0.1g (a); 0.5g (b) ; 1g (c) ; 5g (d).....  
**Figure.III.13** : Image HREM des nanoparticules ; a) forme sphérique des nanoparticules de  $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$  orientée  $[1\bar{2}1]$  (voir FFT a) ; b) nanoparticule  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  orientée  $[1\bar{2}1]$  (voir FFT b) ; c) deux nanoparticules  $\text{Co}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$  avec des formes irrégulières orientées  $[111]$  et  $[\bar{2}11]$  (voir FFT c).....  
**Figure.III.14** : Courbe ATD-TG pour l'échantillon  $x=0.6$ .....

<b>Figure.III.15 :</b>	<b>Courbe ATD-TG pour l'échantillon <math>x=1</math>.....</b>
<b>Figure.III.16 :</b>	<b>Courbe ATD-TG pour l'échantillon <math>x=1.2</math>.....</b>
<b>Figure.III.17 :</b>	<b>Courbe ATD-TG pour l'échantillon <math>x=1.8</math>.....</b>

## Chapitre IV

### Propriétés physiques des nanoparticules des ferrites de cobalt

<b>Figure IV-1-1:</b>	<b>Evolution des spectres IRTF au cours du temps pour <math>x=1.8</math>, concentration de <math>\text{CH}_4=1250\text{ppm}</math>, <math>T=500^\circ\text{C}</math>.....</b>
<b>Figure IV-1-2 :</b>	<b>Evolution de l'intensité normalisée en fonction de la température pour une concentration du méthane <math>2500\text{ppm}</math>.....</b>
<b>Figure IV-1-3 :</b>	<b>Evolution de l'intensité normalisée en fonction du temps pour différents concentrations du <math>\text{CH}_4</math> ; (a) <math>x=0.6</math>, <math>T=450^\circ\text{C}</math>; (b) <math>x=1</math>, <math>T=450^\circ\text{C}</math>; (c) <math>x=1.2</math>, <math>T=400^\circ\text{C}</math> ; (d) <math>x=1.8</math>, <math>T=500^\circ\text{C}</math>.....</b>
<b>Figure IV-1-4 :</b>	<b>Efficacité catalytique en fonction du temps pour tous les échantillons <math>\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4</math> ; <math>T=450^\circ\text{C}</math>, <math>\Phi_{\text{CH}_4}=1250\text{ppm}</math>.....</b>
<b>Figure IV-1-5 :</b>	<b>Exemple de conversion cinétique de <math>\text{CH}_4</math> en <math>\text{CO}_2</math>, obtenu à <math>T= 450^\circ\text{C}</math>, <math>\Phi_{\text{CH}_4}=1250\text{ppm}</math>, pour <math>x=1.8</math>.....</b>
<b>Figure IV-1-7 :</b>	<b>Représentation graphique de <math>\text{Ln}(I_{\text{sat}})</math> en fonction de <math>(1/T)</math> ; (a) <math>x=0.6</math> ;(b) <math>x=1</math> ; (c) <math>x=1.2</math> ; (d) <math>x=1.8</math>.....</b>
<b>Figure IV-1-7 :</b>	<b>Représentation graphique de <math>\text{Ln}(A)</math> en fonction d'Ea pour tous les échantillons.....</b>
<b>Figure IV-2-1 :</b>	<b>Diagrammes de Nyquist pour la composition <math>x = 1,2</math> à différentes températures ; a) demi-cercles, b) demi-droites.....</b>
<b>Figure IV-2-2 :</b>	<b>Circuits électriques équivalents.....</b>
<b>Figure IV -2-3.</b>	<b>Diagramme de Nyquist pour l'échantillon <math>\text{Co}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4</math> à <math>T=200^\circ\text{C}</math>.....</b>
<b>Figure IV-2-4 :</b>	<b>Evolution de la conductivité en fonction de la température de l'ambiante à <math>773\text{ K}</math> pour les différentes compositions <math>x=0.6</math>, <math>x=1</math>, <math>x=1.2</math>, <math>x=1.8</math>.....</b>
<b>Figure IV-2-5 :</b>	<b>Variation de la conductivité <math>\mu</math> avec la température, pour les 4 compositions.....</b>
<b>Figure IV-2-6 :</b>	<b>image TEM après SIE ; (a) <math>x=0.6</math>, (b) <math>x=1</math>, (c) et (d) <math>x=1.8</math>.....</b>
<b>Figure IV -2-7 :</b>	<b>Affinement des raies de diffraction par le logiciel Powdercell après les mesures SIE. Pour les échantillons ; (a) <math>x=0.6</math>, (b) <math>x=1</math>, (c) <math>x= 1.8</math>.....</b>



**Figure IV-3-1 :** Variation de l'aimantation des nanoparticules de ferrites  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  en fonction de la température lors de mesures ZFC-FC : a-  $x=1.8$ , b-  $x=1.2$ , c-  $x=1$  et d.  $x=0.6$ .....

**Figure IV-3-2:** courbes de premières aimantations des différents échantillons  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ; (a)  $x=0.6$ , (b)  $x=1$ , (c)  $x=1.2$ , (d)  $x=1.8$ .....

**Figure IV-3-3 :** Cycles d'hystérésis de l'échantillon  $\text{Co}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$  enregistrés à 300K (a) et 10K (b).....

**Figure IV.3.4.** L'évolution de la susceptibilité en fonction de la température.....

**Figure IV.3.5 :** La représentation graphique de  $\ln \tau = f(1/T_B)$ .....

## Listes des tableaux

### Chapitre I Généralité sur les ferrites, étude bibliographique

**Tableau I.1 :** Données cristallographiques de ferrite de cobalt.....

**Tableau I.2 :** Répartition cationiques de ferrites de cobalt.....

### Chapitre III Elaboration et caractérisation des nanoparticules de ferrites de cobalt

**Tableau III.1 :** Taille moyenne  $D_{DRX}$  des cristallites, déformation de maille  $\varepsilon$  déterminées pour chaque échantillons de  $Co_xFe_{3-x}O_4$  par la méthode H-W-L, ainsi que les paramètres de maille.....

**Tableau III.2 :** Taille moyenne et écart type pour une distribution gaussienne, pour tous les échantillons obtenus par TEM.....

**Tableau III.3 :** Taille moyenne et écart type pour une distribution log-normal, pour une distribution gaussienne, pour tous les échantillons obtenus par TEM.....

**Tableau III.4 :** Composition moyenne avec déviation standards pour tous les échantillons obtenus par l'analyse EDS.....

### Chapitre IV Propriétés physiques des nanoparticules des ferrites de cobalt

**Tableau IV-1-1 :** Les valeurs de  $\Delta t$  pour chaque échantillon à différents concentrations du  $CH_4$  et températures.....

**Tableau IV-1-2 :** Les valeurs de l'énergie d'activation et  $\ln A$  pour chaque échantillon..

**Tableau IV-2-1 :** Les valeurs de capacités pour les différents échantillons.....

**Tableau IV-2-3 :** Energies d'activation et températures limites de variation linéaire  $T_1$  et  $T_2$  pour les différentes compositions .....

**Tableau IV-2-4 :** Valeurs de conductivité pour les différents échantillons (4<sup>ème</sup> montée)...

**Tableau IV-2-5 : Résultats des affinements de diagramme de diffraction de rayons X. Phases en présence et pourcentages, taille moyenne des cristallites, paramètre de maille.....**

**Tableau IV-3-1 : Valeurs de l'aimantation à saturation pour différents échantillons.....**

**Tableau IV-3-2 : Constantes d'anisotropie pour les différents échantillons.....**

**Tableau IV-3-3 : Constantes d'anisotropie pour les différents échantillons**